



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA**

SUELLEN JENSEN

**EMULSIFICANTES COM DIFERENTES EHL (EQUILÍBRIO
HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO) EM FILMES DE AMIDO DE
MANDIOCA**

Londrina
2007

SUELLEN JENSEN

**EMULSIFICANTES COM DIFERENTES EHL (EQUILÍBRIO
HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO) EM FILMES DE AMIDO DE
MANDIOCA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann

Londrina
2007

SUELLEN JENSEN

**EMULSIFICANTES COM DIFERENTES EHL (EQUILÍBRIO
HIDROFÍLICO-LIPOFÍLICO) EM FILMES DE AMIDO DE
MANDIOCA**

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Maria Victória Eiras Grossmann
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Fábio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina

Profa. Dra. Célia Maria Franco
Universidade Estadual Paulista

Londrina, 10 de Maio de 2007.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que em todos nos momentos mais difíceis esteve fortemente presente.

Aos meus amados pais, Ernani e Schirley, que mesmo longe sempre estiveram presentes me incentivando.

Ao Celso Vinícius, pelo amor e apoio constantes, mas, principalmente, pela compreensão durante os períodos mais críticos.

Às minhas irmãs Sheyna e Sheila, pela amizade em todos os momentos.

À Maria Dêis e ao Celso, pelo apoio e carinho em todos os momentos.

À minha orientadora Maria Victória, por todo conhecimento transferido a mim e, pela forma amiga e extremamente eficiente com que sempre conduziu as nossas atividades.

À professora Florência e a Délia da Faculdade de Engenharia de Alimentos, na Universidade de Campinas (UNICAMP), pelo carinho e atenção que me receberam para realização de análises em DSC.

Ao ex-funcionário do Laboratório de Ciência de Alimentos Nelson Heitor Fuzinato, pela colaboração e amizade em todos os momentos.

A todos os professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, em especial ao professor Fábio Yamashita, pelo conhecimento compartilhado.

À Suzana Mali, pela amizade e por toda colaboração a mim dispensada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de mestrado.

À CNPq e a ADETEC, pelo apoio financeiro.

A todos os meus amigos de trabalho, pela amizade e atenção, em especial aos amigos de turma, pela união e confiança.

JENSEN, Suellen. **Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) em filmes de amido de mandioca.** 2007. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

RESUMO

O esgotamento das reservas mundiais de petróleo e a preocupação com a preservação ambiental tem servido como incentivo para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis. O amido de mandioca é amplamente produzido na indústria brasileira e apresenta características que permitem que ele seja usado como matéria-prima para essa finalidade. Na tentativa de melhorar a estabilidade dos filmes, foram desenvolvidos filmes de amido de mandioca com adição de emulsificantes (nas concentrações de 0,5, 1,5 e 2,0% de span 80 e tween 80). Os filmes foram avaliados quanto as suas características ópticas, microestruturais, térmicas, de barreira ao vapor de água e mecânicas. Os com 2,0% de span 80 apresentaram separação de fase, com formação de microgotículas prejudicando a homogeneidade e continuidade do filme. A temperatura de transição vítrea diminuiu com a adição de emulsificantes, variando na faixa de 43 a 54°C. Isotermas e cinética de adsorção de água mostraram o comportamento dos filmes em diferentes umidades relativas (UR) e a adição de emulsificantes não alterou a hidrofilicidade. A permeabilidade ao vapor de água foi semelhante para todos os filmes analisados. As propriedades de tração e perfuração mostraram que o filme com 2,0% de span 80 apresentou-se menos resistentes que os demais. O espectro no infravermelho dos filmes e das matérias-primas mostrou que existem as mesmas composições em ligações e interações químicas. Assim, a adição desses emulsificantes não melhorou as propriedades de barreira dos filmes nem a estabilidade dos mesmos.

Palavras-chave: Hidrofilicidade. Surfactantes. Propriedades mecânicas. Propriedades térmicas.

JENSEN, Suellen. **Emulsificantes com diferentes EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) em filmes de amido de mandioca.** 2007. 79f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

ABSTRACT

The exhaustion of petroleum world wide reserve and the preoccupation with the enviromental preservation have served as incentive for the development of biodegradable films. Cassava starch is widely produce in the brazilian industry and present characteristics that allow the use of this agropolymer as raw material for this finality. As a way to improve film stability, cassava starch films with addition of emulsifiers span 80 and tween 80 (at 0.5, 1.5 eand 2.0% level) were developed. The films were evaluated with prespect to mechanical, barrier, thermal, optical and microstructural properties. The film containing 2.0% span 80 presented phase separation, with formation of microdroplets, that damaged the homogeneity and integrity of the films. Glass transition temperature decreased with the addition of emulsifiers, from 54 to 43°C. Isotherms and kinetics showed the behaviour of the films in different relative humidity and addition of the emulsifiers did not modify the hydrophilicity. The samples did not show diference in water permeability. Mechanical properties (tensile and puncture) showed that film with 2.0% span 80 was less resistant that others. Infrared spectra showed that raw materials and films have the same chemical linkages and interactions. Thus, the addition of span 80 and tween 80 emulsifiers did not improve the barrier properties and stability of the films.

Keywords: Hydrophylicity. Surfactant. Mechanical properties. Thermal properties.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Atividade de água das soluções saturadas de sais empregadas para determinação de isotermas de adsorção.....	37
Tabela 2 – Temperaturas referentes as endotermas obtidas nos termogramas.....	47
Tabela 3 – Modelo de GAB para filmes de amido de mandioca com diferentes concentrações de emulsificantes.....	52
Tabela 4 – Valores de permeabilidade ao vapor de água (PVA) em um gradiente de pressão de vapor de 75%, 25°C	54
Tabela 5 – Resistência máxima à tração de filmes com 3% de amido de mandioca	58
Tabela 6 – Porcentagem de alongação de filmes com 3% de amido de mandioca	60
Tabela 7 – Força necessária para perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca.....	62
Tabela 8 – Deformação na perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Incorporação de um composto hidrofóbico em um sistema água/óleo	26
Figura 2 – Estrutura química do span 80 (monoleato de sorbitano)	28
Figura 3 – Estrutura química do tween 80 (monoleato de polioxietilenosorbitano).....	29
Figura 4 – Aspecto visual dos filmes de amido de mandioca.....	43
Figura 5 – Micrografia de filme contendo 3% de amido de mandioca em aumento de 40 X, observado em microscópio óptico	44
Figura 6 – Micrografias de filmes contendo 3% de amido de mandioca e diferentes teores de Span 80, sendo A- 0,5%, B- 1,5% e C- 2,0% em aumento de 40 X	45
Figura 7 – Micrografias de filmes de amido de mandioca: índice 1- fratura, índice 2- superfície. Formulações: A - 3% de amido e 2,0% de span 80; B - 3% de amido e 2,0% de tween 80; C - 3% de amido.....	46
Figura 8 – Termogramas de filmes de amido de mandioca com diferentes níveis de emulsificantes	48
Figura 9 – Isoterma de Adsorção de água dos filmes de span 80 e tween 80.....	50
Figura 10 – Cinética de adsorção de água dos filmes em diferentes umidades relativas.....	53
Figura 11 – Perfil da curva obtida no teste de tração pelo analizador de textura	57
Figura 12 – Resistência máxima a tração de filmes com 3% de amido de mandioca	58
Figura 13 – Porcentagem de alongação dos filmes de amido de mandioca.....	60
Figura 14 – Força na perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca	62
Figura 15 – Deformação na perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca	63
Figura 16 – Espectros em infra-vermelho de A) amido nativo e B)filme com 3% de amido de mandioca.....	65
Figura 17 – Espectros em infra-vermelho de A) emulsificante tween 80 e B) filmes com 0,5% de tween 80.....	66
Figura 18 – Espectros em infra-vermelho de A) emulsificante span 80 e B) filmes com 0,5% de span 80.....	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS	15
3.1.1 Importância.....	15
3.1.2 Matérias-Primas.....	16
3.1.3 Propriedades Funcionais.....	16
3.1.3.1 Propriedades Ópticas	17
3.1.3.2 Propriedades Térmicas	17
3.1.3.3 Propriedades de Barreira	19
3.1.3.3.1 Permeabilidade ao Vapor de Água	19
3.1.3.4 Propriedades Mecânicas	20
3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO	21
3.2.1 Amido	21
3.2.2 Amido de Mandioca	23
3.2.3 Gelatinização do Amido	23
3.3 FORMAÇÃO DO COMPLEXO AMIDO-EMULSIFICANTE	24
3.4 SURFACTANTES	25
3.4.1 Características e Definições.....	25
3.4.2 Agentes Emulsificantes	26
3.4.3 Balanço Hidrofílico-Lipofílico	27
3.4.4 Span 80	28
3.4.5 Tween 80	29
3.5 FILMES DE POLISSACARÍDEOS COM EMULSIFICANTES	29
3.6 FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA	31

4 MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAL	33
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 Caracterização do Amido	33
4.2.2 Preparo dos Filmes	33
4.2.2.1 Caracterização dos Filmes	34
4.2.2.2 Avaliação Subjetiva.....	34
4.2.2.3 Espessura	35
4.2.2.4 Microestrutura	35
4.2.2.4.1 Microscopia Óptica	35
4.2.2.4.2 Microscopia Eletrônica.....	35
4.2.2.5 Análise Térmica (DSC)	36
4.2.2.6 Isotermas de Absorção	36
4.2.2.7 Cinética de Adsorção de Água	37
4.2.2.8 Permeabilidade ao Vapor de Água	38
4.2.2.9 Solubilidade	39
4.2.2.10 Propriedades Mecânicas	39
4.2.2.10.1 Teste de Tração.....	39
4.2.2.10.2 Teste de Perfuração	40
4.2.2.11 Espectroscopia de Infra-Vermelho	40
4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MANDIOCA	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	42
5.2.1 Avaliação Subjetiva.....	42
5.2.2 Microestrutura	43
5.2.2.1 Microscopia Óptica	44
5.2.2.2 Microscopia Eletrônica.....	45
5.2.3 Determinação da Temperatura de Transição Vítreia (Tg).....	47
5.2.4 Isotermas de Absorção.....	49

5.2.5 Cinética de Absorção de Água	52
5.2.6 Permeabilidade ao Vapor de Água	54
5.2.7 Solubilidade.....	55
5.2.8 Propriedades Mecânicas	56
5.2.8.1 Propriedades de Tração	56
5.2.8.2 Propriedades de Perfuração	61
5.2.9 Espectroscopia de Infra Vermelho	64
6 CONCLUSÕES.....	68
7 REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das indústrias de alimentos e de embalagens sintéticas vem crescendo concomitantemente, juntamente com os problemas causados por sua utilização. Devido a isso, há um interesse aumentado no desenvolvimento de embalagens biodegradáveis obtidas a partir de fontes renováveis e o amido tem se tornado uma boa alternativa como matéria-prima (LÖRCKS, 1998; GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000; LARSEN, 2003).

O contínuo aumento da atenção dos consumidores para áreas como a saúde, qualidade dos alimentos, comodidade e segurança, criou numerosos desafios aos profissionais da área de alimentos, alguns dos quais apresentam solução potencial junto aos conceitos de filmes e revestimentos comestíveis e/ou biodegradáveis (KENNEDY; KNILL, 1994).

A utilização de filmes e revestimentos comestíveis para a proteção de alimentos já era empregada em tempos passados de forma empírica (GONTARD, 1991). Esses materiais são usados para reduzir a transferência de vapor de água, oxigênio, lipídios e sabor, entre o alimento e/ou entre os diversos componentes do alimento (TURHAN; SAHBAZ, 2003).

Os filmes e revestimentos comestíveis são constituídos de polímeros naturais como as proteínas animais e vegetais, gomas e lipídios, sendo perfeitamente biodegradáveis (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILEY, 1998). Entre os polímeros naturais, o amido está sendo considerado como um dos mais promissores candidatos para futuros materiais destinados à produção destas embalagens, principalmente devido à combinação entre preço, abundância e comportamento termoplástico (MALI *et al*, 2005a).

Dentre os amidos mais empregados comercialmente estão os de milho, batata, arroz, trigo e mandioca (ELLIS *et al*, 1998; ALVES, 2000; BERFORT, 2004). O amido de mandioca é um importante produto comercial nacional e possui ampla aplicação na indústria de alimentos.

Os filmes e revestimentos contendo essencialmente amido são quebradiços. Plastificantes como os polióis (glicerol, sorbitol e polietilenoglicol) são comumente usados para superar essa fragilidade, conferindo-lhes flexibilidade e extensibilidade (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992; MALI, 2002).

O amido é um material de natureza hidrofílica o que confere a esses materiais sensibilidade às condições ambientais, principalmente à umidade. Modificações químicas, físicas e enzimáticas podem ajudar a combater este inconveniente (BEMILLER, 1997). Entre essas modificações, a adição de substâncias hidrofóbicas e anfóteras, como óleos e emulsificantes, pode apresentar uma possível solução (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; PETERSSON; STADING, 2005; FERREIRA, 2005).

Atualmente, poucos são os trabalhos encontrados utilizando emulsificantes na elaboração de filmes de amido. O amido de mandioca, por ser bastante disponível como matéria-prima no Brasil e por apresentar baixo custo foi escolhido como matéria-prima para produção dos filmes. O efeito de emulsificantes sobre filmes de amido de mandioca foi avaliado, já que estes efeitos ainda não foram relatados na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir e caracterizar filmes de amido de mandioca com adição de emulsificantes com valores de alto e baixo EHL.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Produzir filmes de amido de mandioca com diferentes teores dos emulsificantes tween 80 e span 80.

Caracterizar os filmes quanto às propriedades térmicas, mecânicas, de barreira e microestruturais.

Avaliar a estabilidade dos filmes em diferentes umidades relativas.

Correlacionar as possíveis alterações nas propriedades com modificações microestruturais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

3.1.1 Importância

As embalagens empregadas na indústria de alimentos são produzidas, principalmente, a partir de polímeros sintéticos não biodegradáveis, como o polietileno e o polipropileno. As vantagens destes materiais são durabilidade, baixo custo, transparência, rigidez ou flexibilidade (dependendo da aplicação) e boas propriedades de barreira, porém, apresentam desvantagens importantes, como provirem de fontes não renováveis e se acumularem no meio ambiente (RÖPER; KOCH, 1990).

O crescente acúmulo de lixo não-biodegradável, aliado à dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis, tem incentivado as pesquisas no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais biodegradáveis com características que permitam a sua utilização em embalagens (RICE, 1991; GONTARD; GUILBERT, 1996; MONTERREY; SOBRAL, 1999; PINOTTI *et al.*, 2007). Além desses problemas, o esgotamento das reservas de petróleo no mundo tem estimulado a busca por novas matérias-primas que possam substituí-lo (PETERSSON; STADING, 2005).

Por tudo isso, os filmes e revestimentos biodegradáveis têm encontrado crescente importância comercial. Além de sua degradabilidade, estes filmes podem ser consumidos com alimentos (comestíveis), prover nutrientes adicionais, apresentarem características sensoriais desejáveis e incluírem antimicrobianos (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996; FAMÁ *et al.*, 2005; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

A escolha do material a ser utilizado na formulação dos filmes e revestimentos é muito importante, pois deste dependerão as interações entre os componentes, que poderão interferir nas propriedades de barreira, mecânicas e sensoriais (BALDWIN, 1994).

3.1.2. Matérias-Primas

As principais macromoléculas biológicas formadoras de biofilmes são as proteínas, os polissacarídeos e os lipídios.

As proteínas são polímeros naturais capazes de formar estruturas amorfas tridimensionais estabilizadas, principalmente, por interações não-covalentes. Os filmes protéicos são hidrofílicos, o que limita suas aplicações em embalagens de alimentos (YANG; PAULSON, 2000). Dentre as proteínas vegetais e animais mais estudadas incluem-se o glúten de trigo, zeína, isolados protéicos de soja, proteína do soro, caseína e colágeno (GARCIA, 1999).

Os lipídios podem ser empregados de duas maneiras na formulação de filmes e revestimentos comestíveis: como componente majoritário da matriz polimérica ou, ainda, como aditivo, incorporado em menores quantidades em filmes hidrofílicos, com o objetivo de aumentar a sua hidrofobicidade. Em função da baixa polaridade de suas moléculas, biofilmes lipídicos apresentam baixa permeabilidade ao vapor de água e sua principal função é bloquear o transporte de umidade nos alimentos (KESTER; FENNEMA, 1986; HAGENMAIER; BAKER, 1994).

Uma variedade de polissacarídeos tem sido testada para uso potencial em filmes comestíveis e/ou biodegradáveis. Estes incluem alginatos, pectinas, gomas, celulose e derivados, amidos e amidos modificados (KESTER; FENNEMA, 1986). Biofilmes de polissacarídeos apresentam natureza hidrofílica e, por isso, não são empregados com o principal objetivo de retardar a perda de umidade nos alimentos (MAIA; PORTE; SOUZA, 2000). O potencial do amido como matéria-prima para biofilmes tem sido amplamente explorado. Ele forma uma matriz polimérica contínua e coesiva, promove boa barreira à transferência de oxigênio e dióxido de carbono, mas uma pobre barreira ao vapor de água (RODRÍGUEZ, *et al.* 2006).

3.1.3 Propriedades Funcionais

A funcionalidade e a performance dos filmes comestíveis e/ou biodegradáveis depende de suas propriedades ópticas, mecânicas e de barreira, e estas características dependem

da composição do filme, do processo de formação e do método de aplicação no produto (RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

3.1.3.1 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas dos filmes influenciam, principalmente, a apresentação do produto embalado e estão relacionadas à cor, brilho e transparência dos filmes. Na área de alimentos, muitas vezes, é desejável uma embalagem transparente que permita a visualização da qualidade do produto embalado.

Uma embalagem plástica com elevado brilho e transparência constitui-se numa ferramenta valiosa para o setor de *marketing*, que busca sempre uma boa apresentação do produto. Por outro lado, muitas vezes, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária (transparência baixa ou nula), por se tratar de acondicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (BROWN, 1992).

Filmes a base de amido geralmente apresentam certa opacidade ou barreira à transmissão de luz. De acordo com Wang, Rakotonirainy e Padua (2003), amidos que contêm alto teor de amilose apresentam menores valores de transmitância, devido à forte tendência de associação de suas cadeias lineares através da formação de pontes de hidrogênio pelas forças eletrostáticas. Adicionalmente, ao serem misturados com outros materiais como: proteínas, lipídios, plastificantes e emulsificantes, sofrem reações que podem resultar em mudanças de cor, o que, por sua vez, também vai afetar a sua aplicabilidade (SAKANAKA, 2007).

3.1.3.2 Propriedades Térmicas

Outra propriedade inerente aos biofilmes, que afeta grandemente as suas propriedades mecânicas, é a temperatura de transição vítrea (T_g).

A transição vítrea é uma transição de fase que ocorre em materiais amorfos, ao serem submetidos a uma determinada temperatura, denominada de temperatura de transição vítrea (T_g) (PEREZ, 1994; GAUDIN *et al*, 1999). Quando submetidos a temperaturas acima da T_g , os materiais se encontram no estado elastomérico, abaixo da T_g , os mesmos se encontram em estado vítreo. Com o aumento da temperatura, ao se ultrapassar a T_g , as cadeias das macromoléculas têm a sua mobilidade aumentada e, neste ponto, as propriedades físicas e mecânicas sofrem uma forte mudança de comportamento. A água apresenta um efeito depressivo sobre a T_g , o qual está relacionado às mudanças nas propriedades mecânicas dos materiais (GONTARD; GUILBERT, 1996; LOURDIN; RING; COLONNA, 1998). Assim como a água, os plastificantes também diminuem a T_g .

O tipo de transformações físicas e químicas que ocorrem quando os amidos são aquecidos ou processados é dependente da quantidade de água presente, da temperatura e do tempo de aquecimento. Em temperaturas baixas, no estado vítreo, a movimentação das moléculas de amido é restrita. Quando a energia térmica é aplicada, a mobilidade molecular aumenta e, nesse ponto, o polímero torna-se viscoso, flexível (ZELEZNAK; HOSENEY, 1987).

Quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isto constitui a base de técnicas, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC); sendo detectada a variação de entalpia entre o material de estudo e uma amostra inerte como referência. As curvas obtidas por meio desta técnica representam a quantidade de energia fornecida para o sistema, e as áreas sob os picos são proporcionais às variações de entalpia que ocorrem em cada transformação. Nesta técnica, tanto a amostra quanto a referência são mantidas à mesma temperatura; assim sendo, dependendo do processo envolvido ser endotérmico ou exotérmico, existe um aumento ou diminuição imediata da energia fornecida para a amostra ou para a referência, de modo a mantê-los à mesma temperatura (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Assim sendo, pelas curvas de DSC pode-se observar: transformações endotérmicas, transformações exotérmicas e transições de segunda ordem, por exemplo, a temperatura de transição vítrea, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina (SAKANAKA, 2007).

3.1.3.3 Propriedades de Barreira

Os filmes devem ser seletivamente permeáveis aos gases (O_2 e CO_2) e ao vapor de água, de modo que mantenham as propriedades sensoriais do produto embalado inalteradas pelo maior tempo possível, ou durante o seu transporte e armazenamento (SAKANAKA, 2007).

O uso de embalagens na conservação de alimentos visa limitar as transferências ou trocas entre os alimentos e o meio ambiente.

A escolha de uma embalagem adequada depende das propriedades de barreira que esta embalagem pode oferecer, dentre as quais estão: a permeabilidade ao vapor de água e aos gases.

As propriedades de barreira necessárias de uma embalagem devem ser definidas para cada produto, considerando-se a composição do mesmo, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento e a durabilidade desejada (MALI, 2002).

3.1.3.3.1 Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade consiste num processo de solubilização e difusão, onde o vapor se dissolve de um lado do filme e se difunde até o outro lado do mesmo (McHUGH; KROCHTA, 1994).

Em filmes hidrofílicos, a atividade de água (A_a) e a temperatura a que são submetidos influenciam grandemente as propriedades de barreira. Ao se aumentar a A_a , se produz um inchamento excessivo da matriz polimérica, que leva a um incremento na difusão das moléculas de água e, conseqüentemente, diminuem as propriedades de barreira destes materiais (KAMPER; FENNEMA, 1984; BIQUET; LABUZA, 1988). Com o aumento da temperatura, a permeabilidade ao vapor de água também aumenta, e estas variações são dependentes da umidade (DONHOWE; FENNEMA, 1993). A permeabilidade ao vapor de água também tende a aumentar com a adição de plastificantes hidrofílicos (ARVANITTOYANNIS *et al.*, 1998).

A não linearidade das isotermas de sorção apresentada pela maioria dos biopolímeros, devido a sua hidrofilicidade, faz com que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos com estes materiais seja mais complexa do que a que ocorre com os polímeros sintéticos convencionais que, de forma geral, são hidrofóbicos e apresentam umidades próximas a zero, sob qualquer condição de umidade relativa (SAKANAKA, 2007).

A hidrofilicidade dos filmes determina as suas características de sorção. A adição de outros componentes ao filme, pode mudar o comportamento destes, alterando as propriedades funcionais dos filmes, já que estas também são dependentes da hidrofilicidade.

3.1.3.4 Propriedades Mecânicas

Dentre as propriedades mecânicas de materiais poliméricos, as mais avaliadas em ensaios técnicos são as propriedades de tração, que são úteis para identificação e caracterização com aplicação no desenvolvimento, na especificação e na avaliação da qualidade desses materiais (SEBIO, 2003).

Filmes plásticos empregados como embalagens de alimentos devem ser resistentes à ruptura e abrasão, para que possam reforçar a estrutura do alimento e facilitar o seu manejo, e devem, também, ser flexíveis para que possam se adaptar às possíveis deformações sem se romper. As propriedades mecânicas dos filmes dependem da formulação (macromoléculas, solventes, plastificantes, ajustador de pH), do processo de obtenção e do modo de aplicação (MALI, 2002).

As mudanças de umidade relativa do meio proporcionam uma grande variação na quantidade de água presente nos filmes, resultando em alterações nas suas propriedades mecânicas. Estas mudanças são consequência da atuação desta água como plastificante possibilitando uma maior mobilidade e uma menor interação molecular, provocando ainda uma diminuição da densidade da rede polimérica de amido e da temperatura de transição vítrea (VANSOEST *et al*, 1996; SOBRAL; MENEGALLI; GUILBERT, 1999; MALI *et al*, 2004).

Os filmes de biopolímeros têm sua flexibilidade limitada quando comparada com a dos sintéticos, problema que é parcialmente resolvido através do emprego de plastificantes,

os quais interferem na associação entre as cadeias poliméricas, resultando em um aumento da flexibilidade, mas podem, também, levar a um decréscimo da resistência mecânica (GARCIA; MARTINO; ZARITZKI, 2000).

De acordo com Donhowe e Fennema (1993) plastificantes melhoram as propriedades mecânicas de filmes de amido, por diminuir as atrações intermoleculares e interferir nas interações entre cadeias de amilose.

3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO

Vários estudos têm sido publicados sobre caracterização das propriedades funcionais de biofilmes à base de amido (ZHONG; SU, 2005; ZHANG; HAN, 2006; GODBILLOT *et al*, 2006; BERTUZZI *et al*, 2007; CHANG; KARIM; SEOW, 2006; HAN *et al*, 2006; PINOTTI *et al*, 2007).

3.2.1 Amido

Os amidos podem ser obtidos de diversas fontes, como cereais e tubérculos, assim como também de frutas e legumes. Quimicamente, são constituídos por carboidratos. Fisicamente, o amido nativo está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam um certo grau de organização molecular, que confere aos mesmos um caráter cristalino ou semicristalino. A cristalinidade pode variar de 20 a 45 %. (YOUNG, 1984; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Os grânulos de amido são formados por dois polímeros: a amilose e a amilopectina. A amilose apresenta uma cadeia essencialmente linear formada por unidades de α -D-glicopiranosil unidas por ligações α -D-(1 \rightarrow 4), possuindo poucas ramificações α -D-(1 \rightarrow 6), talvez uma em 180-320 unidades, sendo que os pontos de ramificação são separados por longas distâncias. A massa molar é de aproximadamente 10^6 g/mol. A posição da ligação axial \rightarrow

equatorial das unidades de α -D-glicopiranosil dá à molécula uma forma rígida em espiral ou hélice. No interior da hélice, encontra-se somente átomos de hidrogênio, sendo então lipofílico, enquanto os grupos hidroxil estão posicionados no exterior da espiral (FENNEMA, 1996; ELLIS *et al*, 1998).

A amilopectina é uma molécula grande e altamente ramificada, com pontos de ligação das ramificações α -D-(1 \rightarrow 6), constituindo 4 -5 % do total de ligações. Consiste de cadeia contendo um grupo terminal redutor, chamado de cadeia C, a qual possui numerosas ramificações, conhecidas por cadeias B, que por sua vez apresentam ligadas à sua estrutura, várias terceiras camadas, cadeia A. As ramificações das moléculas de amilopectina são aglomerados e ocorrem em dupla hélice (FENNEMA, 1996). A massa molar encontra-se entre 10^7 e 5×10^8 g/mol.

A aplicação do amido em filmes e revestimentos comestíveis baseia-se nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes (YOUNG, 1984). As moléculas de amilose, em solução, devido a sua linearidade, têm uma tendência de se orientar paralelamente, aproximando-se, de forma íntima, o suficiente para que se formem pontes de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

O grânulo de amido apresenta diferentes estruturas cristalinas que consistem em aglomerados de duplas hélices; estas estruturas são denominadas do tipo A, B ou C, as quais diferem na densidade das duplas hélices e no conteúdo de água que retém. As variações nas estruturas cristalinas são influenciadas pela proporção amilose:amilopectina, pela massa molecular, nível de ramificações e comprimento das cadeias de amilopectina e pela fonte de amido (VANSOEST; VLIEGENTHART, 1997). Como regra geral, temos que os amidos de cereais possuem estrutura cristalina tipo A, enquanto grande parte dos de tubérculos apresentam amidos com estrutura cristalina tipo B (KATZ, 1930; apud RINDLAV, HULLEMAN; GATENHOLM, 1997).

3.2.2 Amido de Mandioca

O amido de mandioca é um importante produto do agronegócio brasileiro, sendo amplamente utilizado na indústria de alimentos.

Os grânulos de amido de mandioca medem de 5 a 36 μm , tem forma irregular, o teor de amilose gira em torno de 17% e o de amilopectina ao redor de 83%. O amido de mandioca nativo tem uma faixa de temperatura de gelatinização entre 58 e 70°C. Apresenta grande poder de inchamento e a temperaturas mais baixas, quando comparado ao amido de milho, o que indica interações mais fracas e uniformes. A consequência direta do inchamento é o aumento da solubilidade, claridade e viscosidade de pasta do amido (CIACCO; CRUZ, 1982).

O amido de mandioca possui sabor suave e baixa força de gel. Forma pastas e soluções claras, de excelente força adesiva (SOARES, 1995).

3.2.3 Gelatinização do Amido

Para obtenção de um termoplástico de amido, tanto em nível laboratorial, quanto industrial, a sua estrutura semicristalina precisa ser destruída, dando origem a uma matriz polimérica homogênea e amorfa (SOUZA; ANDRADE, 2000).

Os grânulos íntegros são insolúveis em água fria, mas podem absorver água reversivelmente, isto é, podem intumescer lentamente e então retornar à forma original quando secos. Quando aquecidos em água, iniciam o processo chamado gelatinização que consiste na desorganização molecular dentro dos grânulos. As evidências desta desorganização incluem intumescimento irreversível do grânulo, perda da birrefringência e perda da cristalinidade. Pode-se observar também o lixiviamento da amilose. A gelatinização total ocorre usualmente sob temperaturas variadas, com os grânulos maiores geralmente gelatinizando primeiro. Os grânulos intumescidos e desorganizados produzem uma massa viscosa, constituindo em uma fase contínua de amilose e/ou amilopectina e uma fase descontínua, correspondendo aos resíduos de grânulos (BILIADERIS, 1992).

A secagem dessa solução, contendo uma fase contínua e uma fase descontínua, leva à formação de um filme. A velocidade de secagem da solução filmogênica afeta o grau de cristalinidade. Quando a secagem é lenta, o amido é plastificado pela água por um tempo maior. Este tempo aumentado prolonga também a mobilidade das cadeias, aumentando a cristalinidade (RINDLAV-WESTLING; STANDING; GATENHOLM, 2002).

3.3 FORMAÇÃO DE COMPLEXOS AMIDO – EMULSIFICANTE

A utilização dos filmes de amido é limitada, devido à variação de suas propriedades mecânicas e de barreira, causada pelas mudanças de umidade relativa do meio. Em umidades relativas baixas, os filmes tornam-se quebradiços, enquanto que, em altas umidades, a força e propriedades de barreira diminuem (KROCHTA; MULDER – JOHNSTON, 1997; BEMILLER, 1997). A adição de substâncias hidrofóbicas aos filmes formados por polissacarídeos, pode melhorar as propriedades de barreira, diminuindo a sensibilidade à umidade (PETERSSON; STADING, 2005).

Diversos autores investigaram e propuseram modelos sobre o mecanismo de interação entre o amido e emulsificantes (GHIASI; HOSENEY; VARRIANO-MARSTON, 1982; BILIADERIS *et al.*, 1986; ELIASSON, 1987; SZCZODRAK; POMERANZ, 1992).

A amilose apresenta capacidade de formar complexos de inclusão com vários compostos. Estes compostos podem ser monoglicerídeos, fosfoglicerídeos, ácidos graxos ou álcoois lineares, sendo estes complexados dentro de uma cadeia helicoidal de amilose (BILIADERIS; JULIANO, 1993; ELIASSON; KIM, 1995). Os segmentos lineares da amilopectina também podem formar complexos, mas, como esses segmentos são mais curtos, as hélices também são mais curtas, o que faz com que apenas moléculas curtas possam participar destes complexos.

A fusão dos complexos pode ser observada por calorimetria diferencial. Esta transição hidrotérmica é reversível, ao contrário da gelatinização. Assim, durante o resfriamento da amostra pode-se observar uma exoterma de re-estruturação destes complexos. Na análise por calorimetria diferencial de varredura pode, também, ser observadas endotermas que

correspondem a transições de desorganização do complexo e precedem a descomplexação propriamente dita (BILIADERIS; SEREVIRATNE, 1990; SEREVIRATNE; BILIADERIS, 1991; RAPHAELIDES; KARKALAS, 1988; MIRA; PERSSON; VILLWOCK, 2007).

A formação do complexo amido – glicérido afeta largamente as propriedades dos produtos processados a base de amido (SOARES, 1995). Por outro lado, a presença de um emulsificante/surfactante afeta os processos de inchamento do grânulo de amido e lixiviação da amilose, influenciando as propriedades de pasta (MIRA; PERSSON; VILLWOCK, 2007).

3.4 SURFACTANTES

3.4.1 Características e Definições

Surfactantes ou tensoativos são compostos orgânicos, constituídos por moléculas anfifílicas, com uma parte polar (“cabeça”), que tem afinidade pela água, e outra apolar (“cauda”), que tem afinidade pelo óleo, com propriedade de atividade superficial, resultado da adsorção destes compostos na superfície de líquidos ou na interface entre dois líquidos imiscíveis. Em meio aquoso, acima de uma determinada concentração, os surfactantes formam micelas e outros agregados, nos quais a porção lipofílica das moléculas ou íons fica orientada para o interior da micela enquanto apenas os grupos polares ficam na parte externa da micela em contato com a água. Forças eletrostáticas concentram compostos hidrofílicos junto à superfície de micelas enquanto compostos lipofílicos podem ser solubilizados em seu interior (MINATTI, 2005).

A característica do seu grupo de cabeça classifica o surfactante em aniônico, catiônico, zwitteriônico e não-iônico. Os surfactantes podem promover a solubilização e a emulsificação de materiais insolúveis e eles podem reduzir a tensão superficial da solução para facilitar o processamento (GRIFFITHS; CHEUNG, 2002).

A figura 1 apresenta o esquema de uma molécula de surfactante e demonstra a natureza ambígua desses compostos.

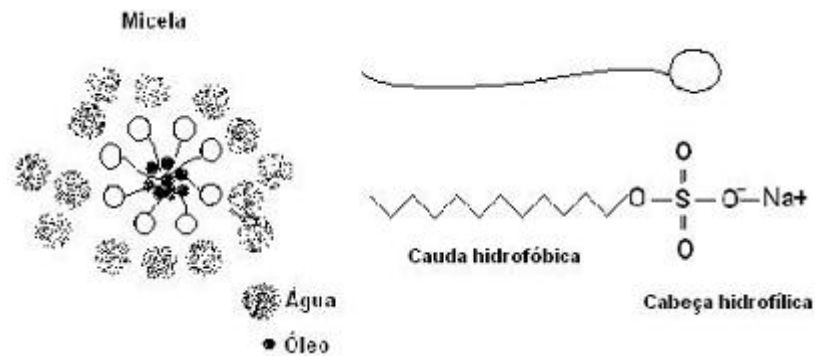


Figura 1 – Incorporação de um composto hidrofóbico em um sistema água/ óleo. Adaptado de MINATTI, 2005.

A cauda é um grupamento que consiste de uma ou mais cadeias hidrocarbônicas, que tem entre 10 e 20 átomos de carbono por cadeia (ZIELINSKI, 1997). A cadeia pode ser saturada ou insaturada, linear ou ramificada, alifática e/ou aromática. A maior parte dos surfactantes em alimentos tem uma ou duas cadeias lineares alifáticas podendo ser saturada ou insaturada. Cada tipo de surfactante tem sua propriedade funcional que é determinada pela sua estrutura química (MYERS, 1988).

Os surfactantes podem agregar-se espontaneamente em solução para formar uma variedade de estruturas termodinâmicas estáveis conhecidas como associações coloidais (micelas, bicamadas, vesículas e micelas reversas). Estas estruturas são adotadas por minimizar o contato desfavorável entre a área da cauda não polar da molécula de surfactante e a água (HIEMENZ, 1986; EVANS; WENNERSTROM, 1994).

3.4.2 Agente Emulsificante

Nas emulsões alimentícias, os surfactantes auxiliam na sua formação e estabilidade (CHARALAMBOUS; DOXASTAKIS, 1989; DICKINSON, 1992; HASENHUETTL; HALTER, 1997).

Segundo Mira, Persson e Villwock (2007), a interação amido-surfactante, que afeta as propriedades de pasta e de deformação de complexos, é afetada pelo comprimento da cadeia do surfactante e também pela característica iônica ou não-iônica de sua cabeça.

3.4.3 Balanço Hidrofílico-Lipofílico

Em 1948, Griffin introduziu a noção de *Equilíbrio Hidrófilo – Lipófilo*, abreviadamente designado de EHL, estabelecendo assim um sistema para classificar, numericamente, um composto determinado, segundo as suas características de hidrofília e lipofília (PRISTA *et al*, 2002).

Cada surfactante tem um determinado número de EHL, que varia de 0 a 20, de acordo com sua estrutura química. Uma molécula, com alto número de EHL, apresenta um maior número de grupos hidrofílicos em relação ao número de grupos lipofílicos e vice-versa. O número de EHL do surfactante pode ser calculado sabendo-se o número e o tipo dos grupos lipofílicos e hidrofílicos contidos na molécula, de acordo com a seguinte equação 1:

$$\text{EHL} = 7 + \Sigma (\text{n}^\circ \text{ dos grupos hidrofílicos}) - \Sigma (\text{n}^\circ \text{ dos grupos lipofílicos}) \quad (1)$$

O número de EHL dos surfactantes fornece uma indicação útil da solubilidade em qualquer fase óleo e/ou água e também pode ser usado para prever o tipo de emulsão que poderia ser formada. Como exemplos:

- EHL entre 3-6: surfactante predominantemente hidrofóbico dissolve preferivelmente em óleo, estabiliza emulsões de água em óleo e forma micelas reversas, na faixa de EHL entre 3-5, os surfactantes formam emulsões de água-óleo com máxima estabilidade;
- EHL entre 8-18: surfactante predominantemente hidrofílico dissolve preferivelmente em água, estabiliza emulsões de óleo em água e forma micelas em água, na faixa de EHL entre 10-12 os surfactantes formam emulsões de óleo-água com máxima estabilidade;

- EHL entre 6-8: o surfactante não apresenta preferência particular pela água ou pelo óleo, formando emulsões instáveis que podem coalescer por causa da baixa tensão superficial;

- EHL < 3 e EHL >18: os surfactantes não são particularmente ativos na superfície e tendem a se acumular preferencialmente na fase óleo ou na fase aquosa, melhor que na interface óleo-água (DAVIS, 1994).

Como regra geral, pode-se dizer que quanto menor o valor de EHL, mais hidrofóbico é o emulsificante.

A maior desvantagem do conceito de EHL é que este não leva em consideração o fato que as propriedades funcionais da molécula de surfactante são alteradas significativamente pelas mudanças de temperatura ou pelas condições da solução (DAVIS, 1994). Como, por exemplo, um surfactante pode ser capaz de estabilizar uma emulsão de óleo em água a uma dada temperatura e, em outra, estabilizar uma emulsão de água em óleo, mesmo que tenha a mesma estrutura química.

3.4.4 Span 80

Os spans são agentes emulsivos derivados da desidratação do sorbitol, esterificados com um ácido graxo como o láurico, palmítico, esteárico e oléico. Seu uso apresenta maior aplicação como agente emulsivo em emulsões do tipo A/O. O span 80 é o monoleato de sorbitano e sua estrutura química é apresentada na figura 2. É um líquido oleoso, amarelo pálido, solúvel nos óleos e corpos gordurosos. Apresenta um valor de EHL igual a 4,3 (PRISTA; ALVES; MORGADO, 1979).

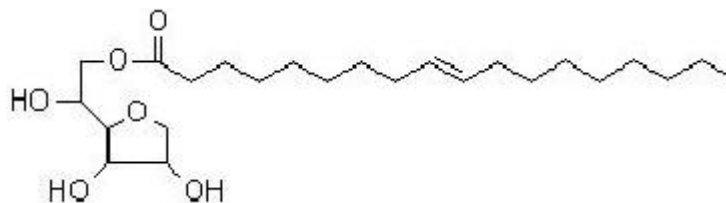


Figura 2 – Estrutura química do span 80 (monoleato de sorbitano).

3.4.5 Tween 80

Os tweens são conhecidos como polissorbatos e são derivados dos spans, nos quais foram inseridas uma ou várias cadeias polietilênicas. O tween 80 é o monoleato de polioxietilenossorbitano e sua estrutura química é apresentada na figura 3. É um líquido oleoso de cor amarela citrina, solúvel em água e nos óleos minerais e vegetais. É um ótimo emulsificante para emulsões O/A. Apresenta um valor de EHL igual a 15 (PRISTA; ALVES; MORGADO, 1979).

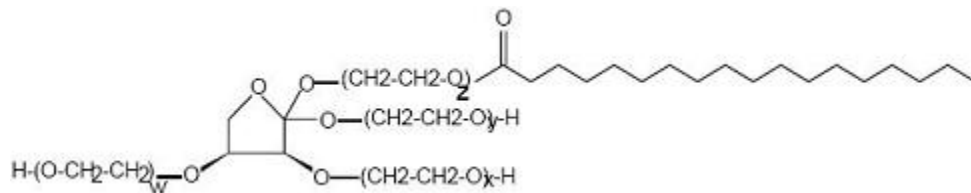


Figura 3 – Estrutura química do Tween 80 (monoleato de polioxietilenossorbitano).

3.5 FILMES DE POLISSACARÍDEOS COM EMULSIFICANTES

As propriedades dos filmes biodegradáveis dependem do tipo de material utilizado e as condições de obtenção, o que determina suas aplicações. Uma matéria-prima bastante usada na produção de biofilmes são os polissacarídeos. Muitos são os tipos de polissacarídeos capazes de formar filme.

Emulsificantes, assim como lipídios, têm sido freqüentemente incorporados aos filmes para prover características desejadas de barreira à água (KESTER; FENNEMA, 1986).

Alguns trabalhos têm sido realizados para avaliar os efeitos de emulsificantes sobre filmes de polissacarídeos (RHIM, 2004; VILLALOBOS et al., 2005; PETERSSON; STADING, 2005; FAMÁ *et al.*, 2005; VILLALOBOS; HERNÁNDEZ-MUÑOZ; CHIRALT, 2006; GODBILLOT *et al.*, 2006; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006; PINOTTI *et al.*, 2007; KARBOWIAK; DEBEAUFORT; VOILLEY, 2007).

Villalobos e colaboradores (2005) avaliaram as propriedades ópticas e microestruturais de filmes de hidroxipropilmetilcelulose adicionados de mistura de emulsificantes (span 60 e éster de sacarose) com diferente número de EHL. A transparência e o brilho aumentaram com o aumento da taxa de hidrocolóide/surfactante (H/S). Com o aumento do número de EHL diminuiu a transparência, mas aumentou o brilho dos filmes.

Villalobos, Hernández-Muñoz e Chiralt (2006) avaliaram as características de sorção e as propriedades de barreira de filmes de hidroxipropilmetilcelulose contendo mistura de emulsificantes (span 60 e éster de sacarose). O efeito da taxa hidrocoloide/surfactante (H/S) (0.5, 1.0 e 1.5) e o balanço hidrofílico-lipofílico da mistura (EHL: 4.7, 6.0 e 8.0) foram analisados. O conteúdo de água dos filmes aumentou drasticamente acima de atividade de água 0.6. Filmes com alta taxa H/S tiveram uma maior capacidade de se ligar a água. Os filmes apresentaram-se efetivos como barreira ao vapor de água quando atingiram uma quantidade crítica de surfactantes (H/S = 0.5). A adição de surfactantes diminuiu a umidade de equilíbrio e este efeito foi maior quanto maior a sua polaridade.

Karbowak, Debeaufort e Voilley (2007) avaliaram algumas propriedades de filmes de carragena com glicerol e diferentes teores de cera de abelha (30, 60 e 90%) emulsificados com mistura de surfactantes (monoestearato de glicerila e dodecil sulfato de sódio). A matriz formada pela carragena aprisionou as partículas de gordura, impedindo a coalescência, tendo, desta forma, um efeito estabilizante. A performance dos filmes na barreira à umidade foi semelhante à do filme só de carragena, com as moléculas de água permeando, preferencialmente, através da matriz contínua e hidrofílica da goma.

Petersson e Stading (2005) estudaram as características de permeabilidade ao vapor de água e as propriedades mecânicas de filmes de amido de batata adicionados de monoglicerídeo. Observaram que o aumento da temperatura de secagem e a concentração de monoglicerídeo levava a uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água. As propriedades mecânicas não foram afetadas pela temperatura de secagem, mas o aumento da concentração de monoglicerídeo aumentou a espessura do filme, o que proporcionou uma ligeira diminuição no módulo de força, diminuição da resistência à ruptura e elasticidade.

Poucos são os trabalhos relacionados com a adição de emulsificantes ao amido para produção de filmes e revestimentos, (PETERSSON; STADING, 2005; FERREIRA, 2005; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006).

3.6 FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA

Amidos podem interagir com muitos aditivos ou componentes alimentares. Como resultado dessas interações, as propriedades tanto do amido quanto dos aditivos podem ser afetadas (FAMÁ *et al.*, 2005).

Muitos são os trabalhos que estudaram filmes de amido de mandioca (CHANG; CHEAH; SEOW, 2000; FAMÁ *et al.*, 2005; MALI *et al.*, 2005b; CHANG; KARIM; SEOW, 2006; ALVES *et al.*, 2007).

Chang, Cheah e Seow (2000) estudaram os efeitos da umidade sobre as propriedades físicas de filmes de amido de mandioca. Avaliaram os efeitos plastificante e antiplastificante da água sobre os filmes. O efeito plastificante foi claramente observado sobre a temperatura de transição vítrea, o módulo de tensão, a expansão linear e a permeabilidade ao vapor de água. Em contraste, o efeito antiplastificante resultou em máxima força de tensão, na ruptura e na rigidez e esses efeitos foram observados até uma umidade intermediária de 4 a 8%. Os efeitos da umidade nas propriedades mecânicas não mostraram uma relação aparente com a análise térmica (DSC).

Famá e colaboradores (2005) adicionaram sorbatos em filmes de amido de mandioca plastificados com glicerol e avaliaram a influencia desses sorbatos nas propriedades dos filmes e a sua performance durante a estocagem.

Mali e colaboradores (2005b) estudaram o efeito de três níveis (0, 20 e 40%) de plastificantes (glicerol, sorbitol e mistura 1:1 desses plastificantes) sobre as características de sorção de umidade de filmes de amido de mandioca. O efeito combinado da umidade relativa e plastificantes sobre as propriedades mecânicas dos filmes resultaram em um aumento no valor da força e do módulo de Young, tendo o glicerol a mais efetiva plastificação. A afinidade dos filmes pela água foi afetada pelo tipo e concentração do plastificante. Os filmes com glicerol, em todas as condições de umidade relativa, adsorveram mais umidade com maior taxa de adsorção inicial, e os filmes com altos teores de plastificantes exibiram uma maior umidade de equilíbrio.

Alves e colaboradores (2007) investigaram os efeitos do enriquecimento com amilose e a adição de glicerol sobre as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de amido de mandioca. O teor de glicerol e o conteúdo de amilose influenciaram nas propriedades dos

filmes. O enriquecimento com amilose originou filmes mais fortes e mais permeáveis. O aumento na concentração de glicerol levou a um aumento na permeabilidade ao vapor de água dos filmes, na porcentagem de alongação e na deformação na ruptura e, a força de tração, o módulo de Young e a força na perfuração diminuíram.

A carência de trabalhos que avaliaram efeito de emulsificantes em filmes de amido despertou o interesse em avaliar o efeito destes sobre filmes de amido de mandioca, já que esse amido é amplamente produzido no Brasil.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O amido de mandioca, marca Katu (GRAAL, Nova Esperança – PR), foi adquirido em comércio local.

Os emulsificantes utilizados foram o tween 80 (CAAL reagentes analíticos), que apresenta um número de EHL de 15, e span 80 (Sigma-Aldrich), que apresenta um número de EHL de 4,3.

O plastificante utilizado foi o glicerol (Synth).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Caracterização do Amido

O amido de mandioca foi caracterizado quanto aos seus teores de amilose e amilopectina, simultaneamente, de acordo com o método descrito por Landers, Gbur e Sharp (1991); e quanto aos seus teores de cinzas, proteínas, lipídeos e umidade de acordo com a metodologia da AOAC (1995).

4.2.2 Preparo dos Filmes

Os filmes foram confeccionados com soluções filmogênicas contendo 3% de amido e diferentes teores (0,5 a 15%) de tween 80 ou span 80, contendo em algumas formulações

diferentes teores de glicerol (10 ou 20%), segundo a técnica do tipo *casting*. Devido à não obtenção de filmes íntegros com teores superiores a 3% de emulsificantes foram definidas três diferentes concentrações, sendo estas 0,5; 1,5 e 2,0%. A solubilização prévia do emulsificante tween 80 foi feita sob agitação em parte da água usada para o preparo das soluções filmogênicas e, a solubilização do span 80 se deu em etanol PA (Synth) na concentração de 0,02 mg de emulsificante / ml de etanol. Em algumas soluções filmogênicas contendo 1% de tween 80 foram adicionados 10 ou 20% de glicerol, para avaliar o efeito da associação deste junto ao emulsificante. As soluções filmogênicas, nas concentrações estipuladas, foram aquecidas de 30 a 95°C, com agitação (75 rpm) e taxa de aquecimento (3°C / min.) constantes, e mantidas a 95°C por 2 minutos, empregando-se viscógrafo Brabender Pt 100 (Duisburg – Alemanha). As soluções foram imediatamente espalhadas em placas de acrílico (10x20 cm) visando a sua distribuição uniforme sobre o suporte. O controle da espessura foi realizado através da relação entre a massa da solução filmogênica e a área da placa, ou seja, foi aplicada às placas 9,65 mg/cm² de solução filmogênica para obtenção de filmes com espessura de 0,08 mm. O material foi seco em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal modelo TE 394-3 / Piracicaba – SP – Brasil), a 35°C e umidade relativa ambiente, até peso constante (aproximadamente 16 horas). Foram obtidos filmes translúcidos, que foram facilmente removidos das placas, e então acondicionadas em B.O.D. à 20°C dentro de embalagens plásticas.

4.2.2.1 Caracterização dos Filmes

4.2.2.2 Avaliação Subjetiva

Na avaliação subjetiva foram empregados os parâmetros estabelecidos por Gontard (1991), verificando as seguintes características dos filmes: continuidade (ausência de ruptura e fratura), homogeneidade (ausência de partículas ou bolhas visíveis a olho nu, ou zonas de opacidade ou de cores diferenciadas) e manuseabilidade (possibilidade de ser manuseado sem riscos ou ruptura).

4.2.2.3 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro manual (resolução 0,001 mm, Mitutoyo – São Paulo – SP). A espessura final foi fixada como sendo a média aritmética de cerca de 10 medidas aleatórias sobre a área do filme, e o desvio padrão médio foi de 10%.

4.2.2.4 Microestrutura

4.2.2.4.1 Microscopia Óptica

As amostras foram analisadas através do emprego de um microscópio ótico (Lesca) acoplado a uma câmera fotográfica digital (CCD Kocom), com o objetivo de avaliar se ocorreu gelatinização completa dos grânulos de amido durante o processamento dos filmes e se houve separação de fases pela adição de emulsificantes à formulação dos filmes produzidos.

4.2.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica foi realizada em microscópio eletrônico de varredura The Quanta 200 – Phillips (Holanda). Pequenas porções das amostras foram secas em cloreto de cálcio (CaCl_2) anidro por duas semanas, fraturadas e fixadas sobre “stubs” em fitas de carbono. Foram recobertas com uma camada de carbono e em seguida com uma camada de ouro com 20nm de espessura.

4.2.2.5 Análise Térmica (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi empregada para caracterizar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos filmes e estes foram analisados em um calorímetro diferencial de varredura MDSC 2920 (TA Instruments – Estados Unidos). Para a caracterização da T_g , as amostras foram acondicionadas em ambiente com 64% UR por duas semanas. Os filmes apresentaram umidade de equilíbrio de $13,8 \pm 0,6$ %. Os filmes foram cortados e colocados no interior das cápsulas de alumínio pesadas e estas foram, então, seladas hermeticamente e submetidas à análise. O peso dos filmes colocados nas cápsulas foi de 8 a 10 mg de amostra. As amostras foram aquecidas de -120 a 150°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Os ensaios foram conduzidos em duplicata e foram realizadas duas varreduras por amostra. A primeira varredura apagou a história térmica do filme, permitindo assim, na segunda varredura, observar mais claramente a temperatura de transição vítrea (T_g) do filme em questão.

4.2.2.6 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção dos filmes foram determinadas, em triplicata, de acordo com procedimentos descritos por Spiess e Wolf (1983), com algumas modificações. As amostras foram moídas em moinho manual 2635 (Ika - Alemanha), secas em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal modelo TE 394-3 / Piracicaba – Brasil) por 21 dias, e depois, foram acondicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl_2) por 21 dias, para total desidratação. Então, as amostras da ordem de 0,5 g foram pesadas em pesa-filtros de papel alumínio, previamente tarados, que foram colocados em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 1), que varriam a faixa de atividade de água de 0,11 a 0,97, sob temperatura de 25°C . Após o seu fechamento, os dessecadores vedados com a ajuda de cera de silicone, foram colocados em ambiente com temperatura controlada de 25°C , até que

as amostras atingissem a umidade de equilíbrio (cerca de 7 dias). A umidade de equilíbrio das amostras (%) foi determinada através do método oficial da AOAC (1995). O modelo matemático de GAB (Guggenheim – Anderson – De Boer) foi ajustado aos pontos experimentais de acordo com a equação 2 (BIZOT, 1984):

$$X = (X_m * C_{gab} * K_{gab} * A_w) / (1 - K_{gab} * A_w) * (1 + (C_{gab} - 1) * K_{gab} * A_w) \quad (2)$$

Onde: A_w é a atividade de água (UR/100); X é a umidade de equilíbrio (g de água / 100g de matéria seca); X_m é a umidade relativa a monocamada (g de água / 100g de matéria seca); C é a constante de GAB relacionada a monocamada e K é a constante de GAB relacionada a multicamada.

Tabela 1 – Atividade de água das soluções saturadas de sais empregadas para determinação de isotermas de adsorção.

Sal	Atividade de água (25°C)
Cloreto de Lítio	0,11
Cloreto de Cálcio	0,33
Brometo de Sódio	0,58
Cloreto de Sódio	0,75
Sulfato de Sódio	0,90

4.2.2.7 Cinética de Adsorção de Água

A cinética de adsorção de água dos filmes foi determinada em triplicata. As amostras foram moídas em moinho manual 2635 (Ika - Alemanha), secas em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal modelo TE 394-3 / Piracicaba – Brasil) por 21 dias, e depois, foram acondicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro ($CaCl_2$) por 21 dias, para total desidratação. Então, as amostras da ordem de 0,5 g foram pesadas em pesa-filtros

de papel alumínio, previamente tarados, que foram colocados em dessecadores contendo diferentes soluções saturadas de sais (Tabela 1), que varriam a faixa de atividade de água de 0,11 a 0,97, sob temperatura de 25°C. Após o seu fechamento, os dessecadores vedados com a ajuda de cera de silicone, foram colocados em ambiente com temperatura controlada de 25°C, e foram pesadas a cada duas horas por 8 horas e após 24 horas. A umidade das amostras (%) foi determinada através do método da AOAC (1995). O ganho de água foi graficado em função do tempo.

4.2.2.8 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada, gravimetricamente, de acordo com método ASTM E96-95 (1995), com algumas modificações. Cada amostra foi fixada à abertura circular (60 mm) da cápsula de permeabilidade, através do emprego de cera de vedação, de modo a garantir que a migração de umidade ocorresse exclusivamente através do filme. O interior da cápsula foi parcialmente preenchido com cloreto de cálcio anidro (0% de umidade relativa) e o sistema foi introduzido em um dessecador (75% de umidade relativa – obtida com solução saturada de cloreto de sódio), mantida em B.O.D. a 25°C. Foram feitas pesagens sucessivas, a intervalos de tempo adequados até a obtenção de uma taxa constante de ganho de peso (a cada 1 hora, num total de 7 horas, e uma última pesagem após 24 horas). O ganho de peso (g) foi graficado *versus* o tempo de análise (s), e da reta obtida por regressão linear foi determinado o coeficiente angular, e calculada a taxa de permeação ao vapor de água (TPVA), pela equação 3:

$$\text{TPVA} = \mathbf{g / t * A} \quad (3)$$

onde: g/t = coeficiente angular da reta e A = área de permeação. Então, foi calculado o valor da permeabilidade ao vapor de água (PVA) pela equação 4:

$$PVA = (TPVA * E) / \Delta P \quad (4)$$

onde: e = espessura média da amostra (mm) e Δp = gradiente de pressão de vapor de água entre as superfícies do corpo de prova (KPa).

4.2.2.9 Solubilidade

A solubilidade dos filmes foi determinada como porcentagem de matéria seca solubilizada (% MS) após 24 horas de imersão da amostra em água, à temperatura de 25°C (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

4.2.2.10 Propriedades Mecânicas

4.2.2.10.1 Teste de Tração

As propriedades de tração foram determinadas em analisador de textura (TA_TX2i Stable Micro Systems/ Surrey – Inglaterra). A metodologia foi baseada no método A da norma ASTM D882-91 (1995). As amostras foram cortadas nas dimensões de 100 mm de comprimento e 20 mm de largura e ajustadas às garras pneumáticas do equipamento. Na parte dos filmes que entravam em contato com as garras foi colado com fita crepe um molde de papel cartão nas dimensões das garras (3,8 X 2,5 cm) para evitar a ruptura do material causado pelo atrito entre as garras e o corpo de prova. A distância inicial entre as garras foi de 50 mm e a velocidade de tração de 50mm/min. As propriedades de tração determinadas foram resistência máxima a tração, calculada pela equação 5:

$$RMT = F / (\text{espessura} * \text{largura}) \quad (5)$$

onde: F = força em Newtons, espessura = a espessura do filme em metros e largura = a largura da amostra em metros; e % de alongação, calculada pela equação 6:

$$\% \text{ alongação} = (\text{distância} / 50) * 100 \quad (6)$$

onde: a distância é dada em milímetros e o 50 é a distância em milímetros entre as garras. Foram realizadas 10 medidas para cada amostra.

4.2.2.10.2 Teste de Perfuração

Os testes de perfuração foram realizados para determinar a força (N) e a deformação (mm) das amostras de acordo com procedimentos descritos por Gontard, Guilbert e Cuq (1992), com algumas modificações. Os filmes foram fixados sobre uma base circular (40 mm) do analisador de textura (TA_TX2i Stable Micro Systems / Surrey – Inglaterra), e uma sonda cilíndrica de 5 mm de diâmetro foi forçada, com velocidade de 1 mm/s, perpendicularmente sobre a superfície do filme. Curvas de força *versus* deformação foram registradas, sendo que a força (N) correspondeu ao ponto máximo da curva e a deformação (mm) à distância no ponto de máxima força. Foram realizadas 18 medidas para cada amostra.

4.2.2.11 Espectroscopia de Infra-Vermelho

As amostras foram moídas em moinho manual 2635 (Ika - Alemanha), secas em estufa com circulação e renovação de ar (Tecnal modelo TE 394-3 / Piracicaba – Brasil) por 21 dias, e depois, foram acondicionadas em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro (CaCl₂) por 21 dias, para total desidratação. Uma pequena porção foi misturada ao brometo de potássio PA e esta mistura, foi prensada para obtenção de pastilhas. As pastilhas foram conduzidas à análise em espectrofotômetro Termo Nicolet NEXUS 470 – FTIR (USA).

4.3 Análise Estatística

Para análise estatística dos resultados, foi empregado o programa computacional Statistic versão 6.0 (Statsoft – Oklahoma – USA). Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey para comparação das médias, com nível de significância de 5%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AMIDO DE MANDIOCA

O amido de mandioca apresentou 12% de umidade, 0,19% de cinzas, 0,5% de proteínas, 0,24% de lipídios, 24% de amilose e 76% de amilopectina, resultados estes próximos ao relatado por outros pesquisadores (SOARES, 1995; SANTOS, 2004). O teor de lipídio (0,24%) é elevado, quando comparado a 0,15% verificado por Santos (2004) e 0,11% relatado por Alves e colaboradores (2007). Esse teor elevado pode influenciar nas propriedades funcionais dos filmes produzidos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

5.2.1 Avaliação Subjetiva

Algumas características dos filmes produzidos foram analisadas visualmente, sendo estas: aspecto geral, cor, transparência, continuidade, homogeneidade e manuseabilidade.

O aspecto visual dos filmes não foi afetado pela adição de emulsificantes e nem do glicerol, de uma maneira geral, apresentaram-se incolores, translúcidos e com bom aspecto. Pode-se notar, pela Figura 4, que alguns dos filmes produzidos permitem a visualização de alguns detalhes da base sobre eles.

Os filmes com teor de emulsificantes superior a 3% não eram íntegros, ainda, eram extremamente quebradiços, de difícil manuseabilidade. Aqueles contendo tween 80 e glicerol eram bem flexíveis, mas, ao mesmo tempo, apresentavam pegajosidade, o que comprometia a sua qualidade. Este comportamento foi, em parte, similar ao relatado por

Rodríguez e colaboradores (2006) que verificaram um efeito positivo da associação entre glicerol e emulsificante sobre a flexibilidade dos filmes de amido de batata.

Os filmes não apresentaram partículas insolúveis visíveis a olho nú, mas os que continham apenas tween 80 apresentavam bolhas devido ao poder espumante deste emulsificante, o que levou a necessidade de cuidados extras durante o espalhamento da solução filmogênica nas placas. A manuseabilidade, homogeneidade e continuidade de todos os filmes produzidos, exceto os que continham glicerol, eram semelhantes. Os filmes contendo apenas amido eram tão flexível e resistente quanto os demais, apesar de não conter plastificante nem emulsificantes, contrariando resultados apresentados em outros trabalhos. (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993; MALI *et al*, 2002; MALI, 2002).

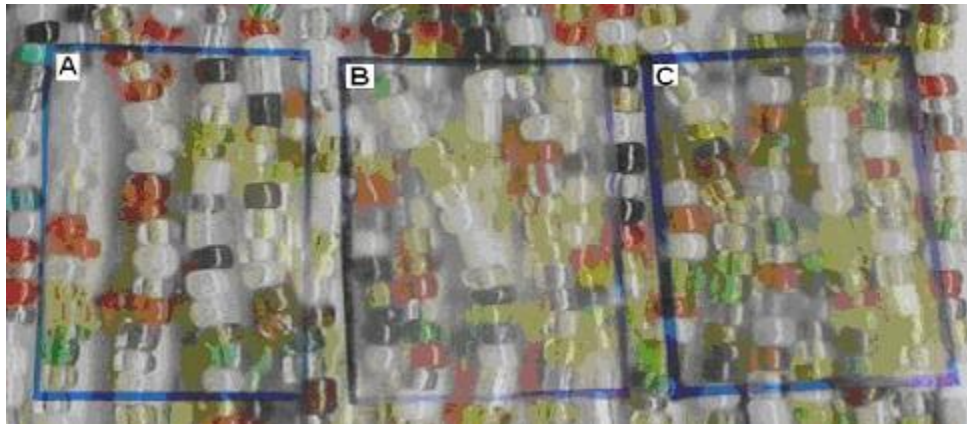


Figura 4 – Aspecto visual dos filmes, sendo: A) filme com 3% de amido de mandioca, B) Filme de amido de mandioca com 1,5% span 80 e C) filme de amido de mandioca com 1,5% de tween 80.

5.2.2 Microestrutura

Foram avaliados quanto à microestrutura os filmes contendo amido, amido com 0,5%, 1,5% e 2,0% de tween 80 e amido com 0,5%, 1,5% e 2,0% de span 80.

5.2.2.1 Microscopia Óptica

Através da microscopia óptica pode-se observar que houve completa gelatinização do amido pela ausência de grânulos inteiros. Os filmes se apresentaram homogêneos quanto a gelatinização do amido, o que pode ser observado na Figura 5 e 6.

Com relação à separação de fases pela adição de emulsificantes, pode-se observar que a concentração foi um fator determinante para que a separação de fase ocorresse, já que com o aumento de 0,5% para 2,0% de span 80, houve uma maior ocorrência de aglomerados no filme como é mostrado na Figura 6 conforme indicado pelas setas. Na Figura 6C observa-se rachaduras, a partir do aglomerado, tendo um efeito negativo sobre a homogeneidade do filme. A separação de fase foi também dependente da hidrofobicidade do emulsificante. O span 80, que apresenta valor de EHL 4,3, sendo mais hidrofóbico do que o tween 80, apresentou separação de fase, o que não foi observado nos filmes contendo tween 80.

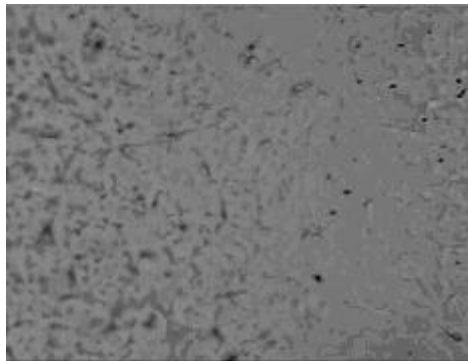


Figura 5 – Micrografia de filme contendo 3% de amido de mandioca em aumento de 40 X, observado em microscópio óptico.

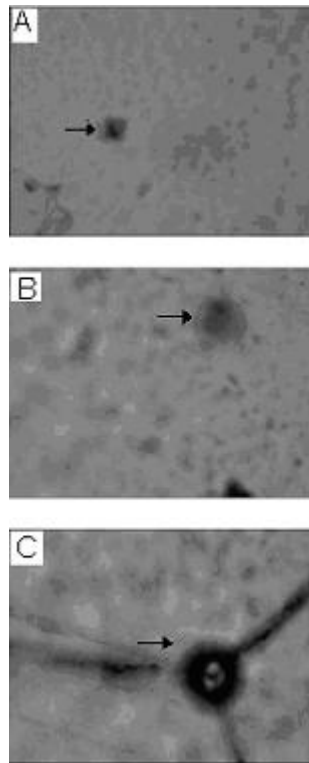


Figura 6 – Micrografias de filmes contendo 3% de amido de mandioca e diferentes teores de Span 80, sendo A- 0,5%, B- 1,5% e C- 2,0% em aumento de 40 X. As setas (→) indicam a presença de aglomerados.

5.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os filmes analisados por microscopia eletrônica de varredura foram os adicionados de 2,0% do emulsificante tween 80 e span 80 e o que não continha emulsificante.

O tipo de emulsificante utilizado não influenciou a superfície dos filmes obtidos, quando, nos filmes com span, se observou regiões fora das áreas que apresentaram alguma irregularidade (FIGURA 7A e B). Assim os mesmos se apresentaram com superfícies homogêneas, sem poros ou rachaduras, com estruturas compactas, o que é um bom indicativo da sua integridade estrutural.

A análise da micrografia da área de fratura dos filmes mostra a presença de aglomerados para os filmes contendo span 80 (FIGURA 7A1), como foi anteriormente observado na microscopia óptica dessa mesma amostra. Isso pode ocorrer devido à predominância do

caráter hidrofóbico na molécula do span 80, já que isso não ocorreu para os filmes com a mesma concentração de tween 80 e para os filmes só de amido. Esta característica pode implicar em vários efeitos para esses filmes, como, por exemplo, maior fragilidade com relação às suas propriedades mecânicas.

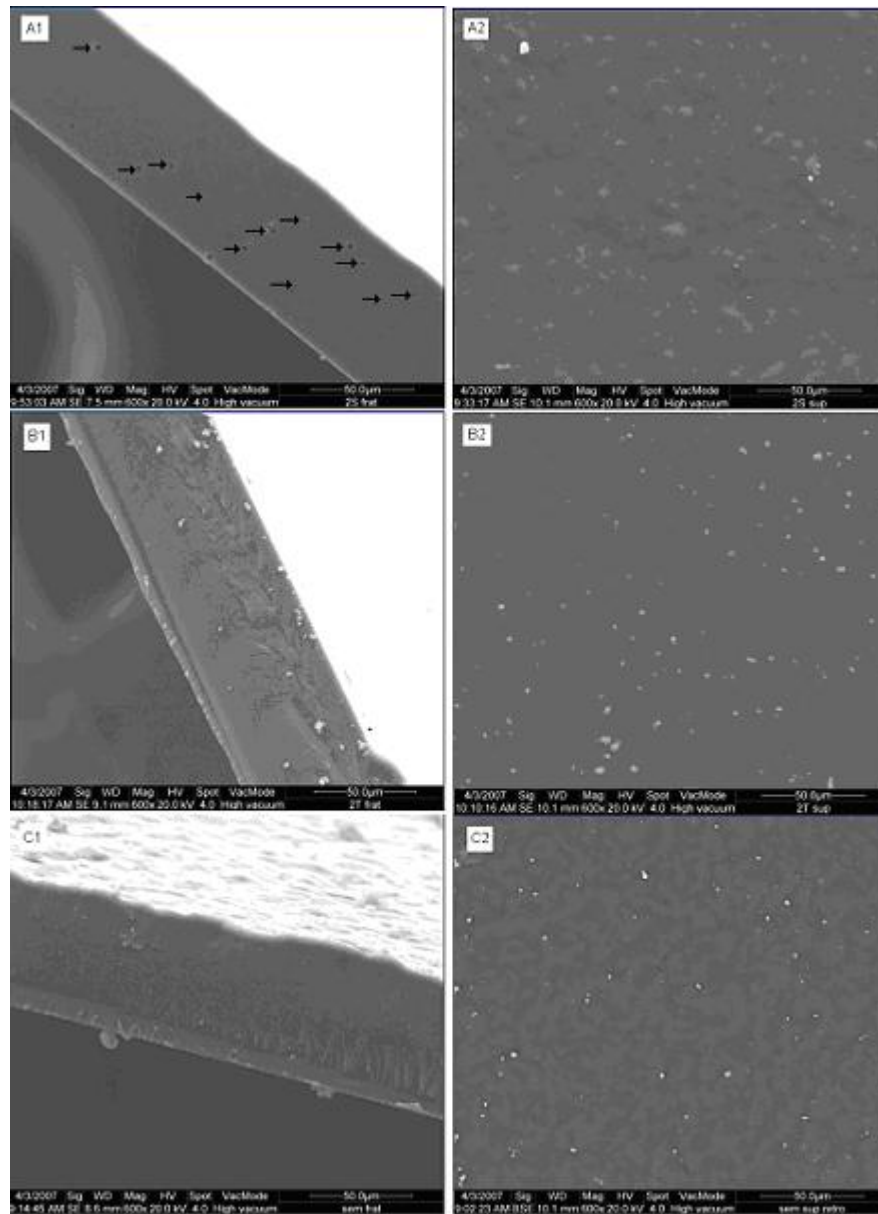


Figura 7 – Micrografias de filmes de amido de mandioca: índice 1- fratura, índice 2- superfície. Formulações: A - 3% de amido e 2,0% de span 80; B - 3% de amido e 2,0% de tween 80; C - 3% de amido. As setas (→) indicam a presença de aglomerados. O tipo de elétron utilizado é o secundário. A magnitude das micrografias é de 600X sendo à distância entre as marcas de 50µm.

5.2.3 Determinação da Temperatura de Transição Vítrea (Tg)

Os filmes contendo emulsificantes apresentaram endotermas em torno de 0°C (TABELA 2), sendo estas referentes à fusão do gelo presentes nas amostras, como já foi relatado por outros pesquisadores (ZHONG; SUN, 2005). Os filmes apenas de amido não apresentaram essa endoterma, possivelmente devido à sua capacidade de se ligar as moléculas de água não estarem alteradas pela presença de outros compostos, como por exemplo os emulsificantes. A presença destes alteram a capacidade do amido de se ligar à água, deixando-a livre para cristalizar. No filme sem emulsificante, todo o amido está livre para se ligar à água e impedir que esta cristalize (ZHONG; SUN, 2005).

Tabela 2 – Temperaturas referentes as endotermas obtidas nos termogramas.

Amostra	T _{fusão do gelo}	T _g	T _{descomplexação amido-lipídio}
Sem emulsificante	--	54,00	73,81
0,5% Tween 80	2,59	55,75	73,25
1,5% Tween 80	-2,2	49,28	77,67
2,0% Tween 80	-1,0	48,27	78,29
0,5% span 80	-2,35	45,36	79,48
1,5% span 80	1,07	50,79	78,70
2,0% span 80	-2,05	43,52	79,78

A T_g diminuiu com a adição dos emulsificantes e, também, com o aumento do teor destes, significando que estes tiveram um efeito plastificante.

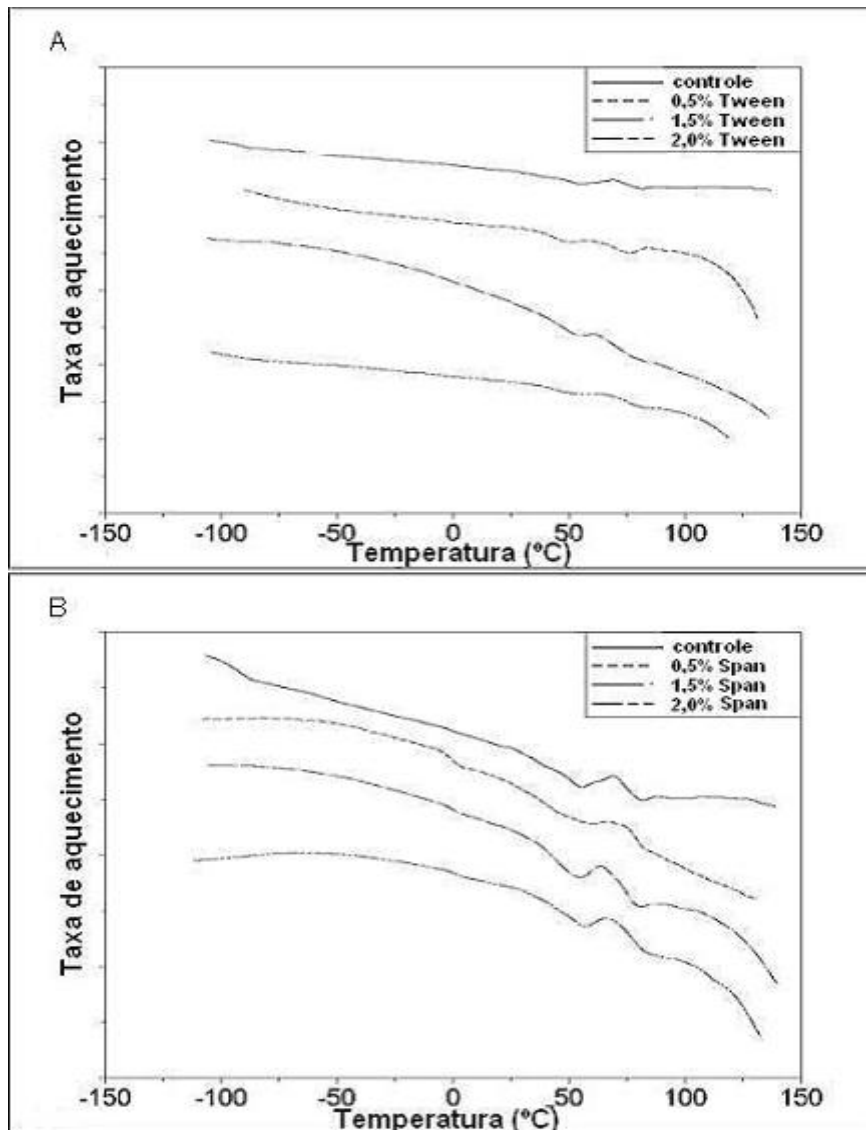


Figura 8 – Termogramas de filmes de amido de mandioca com diferentes níveis de emulsificantes A - tween 80; B - span 80.

A principal implicação prática do decréscimo da T_g é que, quando a T_g característica de um material termoplástico está abaixo da temperatura de armazenamento deste material, algumas alterações químicas e mecânicas podem ocorrer (MALI, 2002). Quando esses materiais estão submetidos a temperaturas abaixo da T_g , eles se encontram em um estado vítreo, caracterizado por uma menor mobilidade molecular entre as cadeias do polímero e por uma maior rigidez do material e, com o aumento da temperatura, se ultrapassar a T_g , as cadeias de macromoléculas têm a sua mobilidade aumentada e, neste ponto, as propriedades físicas e

mecânicas sofrem uma forte mudança de comportamento (PEREZ, 1994; VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997).

Um desvio na linha de base entre 70 e 80°C pode ser observado (FIGURA 8), que deve corresponder às temperaturas nas quais ocorrem a descomplexação das porções hidrofóbicas dos emulsificantes com as cadeias de amilose, fato este já relatado por outros pesquisadores (BILIADERIS; GALLOWAY, 1989; TUFVESSON; ELIASSON, 2000; ZHONG; SUN, 2005). No caso do filme de amido sem emulsificante, que também apresentou endoterma nessa faixa de temperatura, pode ter ocorrido complexação do lipídio nativo com a amilose, já que o amido utilizado no preparo dos filmes apresentou uma porcentagem relativamente alta (0,24%) de lipídio.

A temperatura de descomplexação amido-lipídio pode ser dependente de vários fatores, como condições de processamento para obtenção do complexo, tipo e quantidade de substância hidrofóbica utilizada, variações nos teores de amilose e amilopectina, tipos de cristais formados, entre outros (BHATNAGAR; HANNA, 1994; LOURDIN *et al*, 1997; VILLWOCK *et al*, 1999; TUFVESSON; ELIASSON, 2000).

Durante a complexação da porção hidrofóbica do emulsificante com a amilose, pode ocorrer a formação de dois tipos diferentes de estrutura cristalina, originadas a partir da formação do complexo. A forma I, apresentando uma endoterma com menor temperatura de pico e formada quando um rápido processo de nucleação ocorre. Já a forma II é caracterizada por apresentar uma estrutura mais cristalina e uma temperatura de descomplexação mais elevada (TUFVESSON; ELIASSON, 2000). No presente trabalho, pode-se considerar que os cristais formados apresentaram a forma I, com baixa temperatura de descomplexação.

5.2.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção provêm informações sobre a capacidade de ligação de água dos filmes em determinada umidade relativa, e são uma ferramenta útil para analisar os efeitos de substâncias incorporadas na formulação desses filmes (VILLALOBOS; HERNÁNDEZ-MUÑOZ; CHIRALT, 2006).

Os filmes contendo emulsificante na concentração de 1% (tween 80) e 10 ou 20% de glicerol apresentaram comportamento similar ao dos filmes de amido contendo apenas

polióis, analisados anteriormente por outros pesquisadores (FAMÁ *et al.*, 2005; MALI *et al.*, 2005b; CHANG; KARIM; SEOW, 2006; GODBILLOT *et al.*, 2006; ALVES *et al.*, 2007), ou seja, o emulsificante não diminuiu a afinidade do glicerol pela água, não havendo diferença entre filmes com glicerol/emulsificante ou só com glicerol. Em função disso, os filmes contendo glicerol não foram mais analisados.

As isotermas de adsorção dos filmes produzidos são apresentadas na Figura 9.

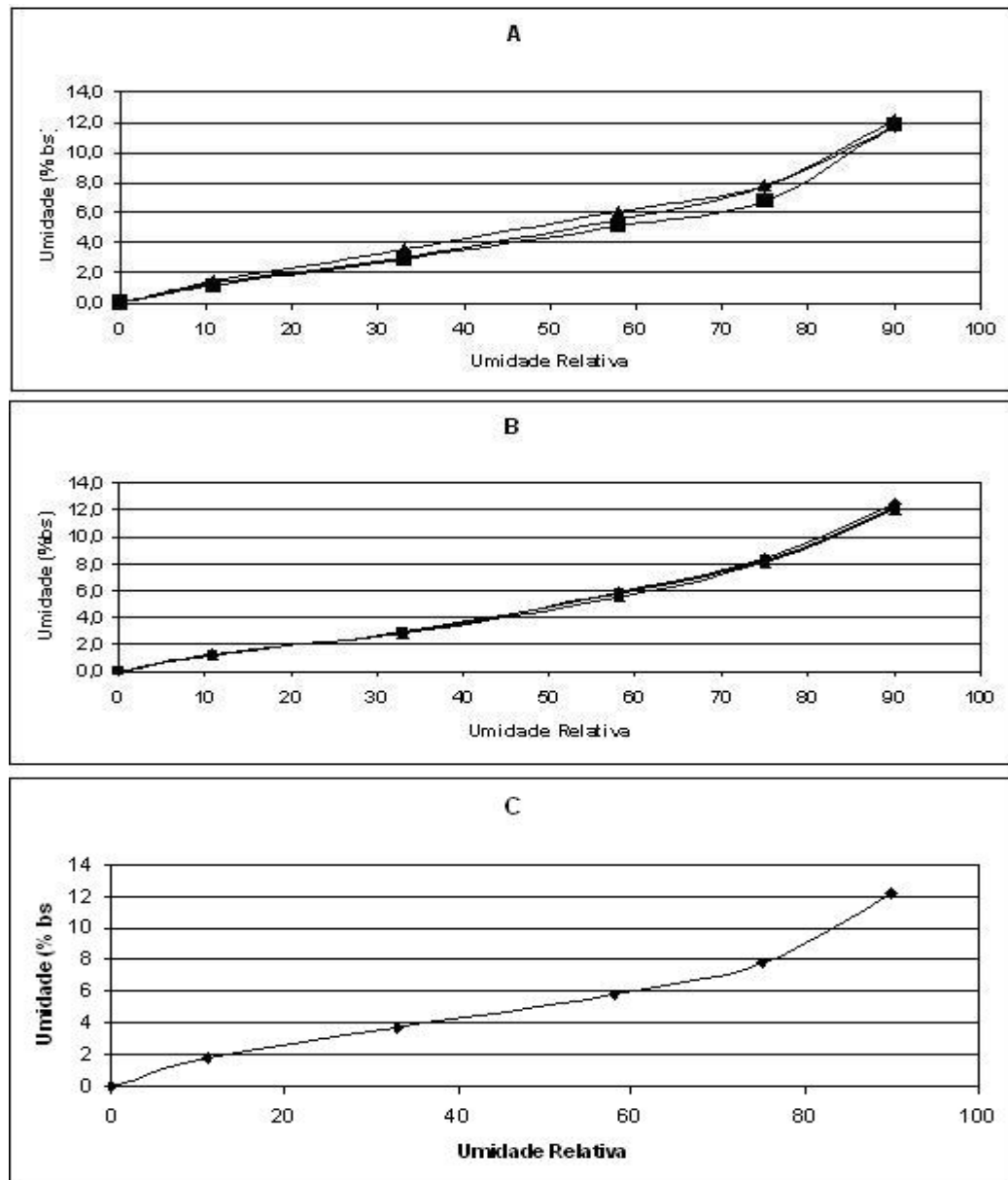


Figura 9 – Isotermas de adsorção de água dos filmes contendo **A** – 0,5% span (♦), 1,5% span (■) e 2,0% span (▲); **B** – 0,5% tween (♦), 1,5% tween (■) e 2,0% tween (▲); **C** –sem emulsificante (♦).

Villalobos e colaboradores (2006), estudando as propriedades de barreira e de adsorção de água de filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) adicionados de emulsificantes (span 60 e éster de sacarose) com valores extremos de EHL (4,7 e 15, respectivamente), verificaram que as isotermas dos três compostos puros apresentaram uma alta afinidade pela água, devido à grande quantidade de grupos hidrofílicos presentes em suas estruturas. Nos filmes adicionados dos emulsificantes, notaram que a taxa de adsorção de água diminuía linearmente com o aumento do EHL do emulsificante, o que pode ser atribuído às possíveis ligações de hidrogênio entre os grupamentos hidroxil da HPMC e éster de sacarose, reduzindo o número de sítios ativos para a adsorção de água.

Este fato pode ser também atribuído à afinidade pela água dos filmes adicionados de emulsificantes tween 80 e span 80, pois estes podem estar fazendo ligações de hidrogênio com as cadeias de amido.

No presente estudo, a adição de emulsificante não teve influência no teor de água adsorvida já que estes não alteraram o comportamento dos filmes quando comparados ao que continham apenas amido.

Em 90% umidade relativa as amostras apresentaram a máxima umidade de equilíbrio de 12,422 g água/g sólidos para o filme contendo 0,5% tween 80, sendo similar nas demais formulações, já que estas não diferiram estatisticamente entre si (Tuckey, $p < 0,05$). Para os emulsificantes utilizados por Villalobos e colaboradores (2006), já mencionados anteriormente, a umidade de equilíbrio foi similar, apesar do éster de sacarose ser mais hidrofílico.

Os parâmetros do modelo de GAB são mostrados na tabela 3. O valor da monocamada (m_0) indica a quantidade máxima de água que pode ser adsorvida em uma única camada, por grama de filme seco, e isto é uma medida do número de sítios de sorção.

O valor máximo da monocamada foi de 4,793 g de água/g de sólidos para o filme 1,5% tween e o valor mínimo de 2,619 g de água/g de sólidos para o filme de 1,5% span. A amostra sem adição de emulsificante teve um valor de monocamada de 3,807 g de água/g de sólidos.

Tabela 3 – Modelo de GAB^a para filmes de amido de mandioca com diferentes concentrações de emulsificantes.

Formulações	m_0	C	K
Sem emulsificante	3,807	5,807	0,786
0,5% Tween 80	4,340	3,606	0,766
1,5% Tween 80	4,793	3,187	0,731
2,0% Tween 80	4,090	3,560	0,773
0,5% Span 80	3,564	4,767	0,799
1,5% Span 80	2,619	7,118	0,873
2,0% Span 80	3,655	7,551	0,791

^a $M = m_0 C k a_w / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C K a_w)$, onde M é a unidade de equilíbrio em uma atividade de água, m_0 é o valor da monocamada (g água/g sólidos), e C e K são as constantes.

Em geral, as isotermas de sorção de umidade dos filmes mostraram diferenças para os dois emulsificantes, sendo a do filme apenas de amido semelhante às dos que continham tween 80. A concentração do emulsificante apresentou pouca influência sobre as isotermas de adsorção e a umidade de equilíbrio dos filmes.

5.2.5 Cinética de Adsorção de Água

As curvas de adsorção de água em função do tempo são mostradas na figura 10. Com o aumento da umidade relativa de acondicionamento ocorre um aumento da umidade dos filmes nos diferentes tempos. A adsorção de água para os filmes produzidos apresenta-se semelhante em todas as condições empregadas, sendo a quantidade de água adsorvida semelhante para todas as formulações. Nas primeiras horas (0 a 8 horas) ocorre a maior e mais rápida adsorção de água para todos os filmes produzidos.

Alguns trabalhos realizados observaram que, com a adição de um plastificante, como os polióis (por exemplo, o glicerol), nas formulações ocorria, em altas A_a (acima de 0,70),

um aumento da adsorção de água pelos filmes (MALI *et al*, 2005b; GARCIA *et al*, 2000, GAUDIN *et al*, 1999; MYLLARINEN *et al*, 2002). Essa afinidade aumentada é devida à hidrofiliicidade desses polióis que interagem com a água, aumentando a umidade de equilíbrio dos filmes.

O fato das moléculas dos emulsificantes apresentarem porções hidrofílicas não levou a um aumento da afinidade pela água, sendo provável que as cadeias de amido estejam interagindo com essas porções, impedindo-as de interagir com a água.

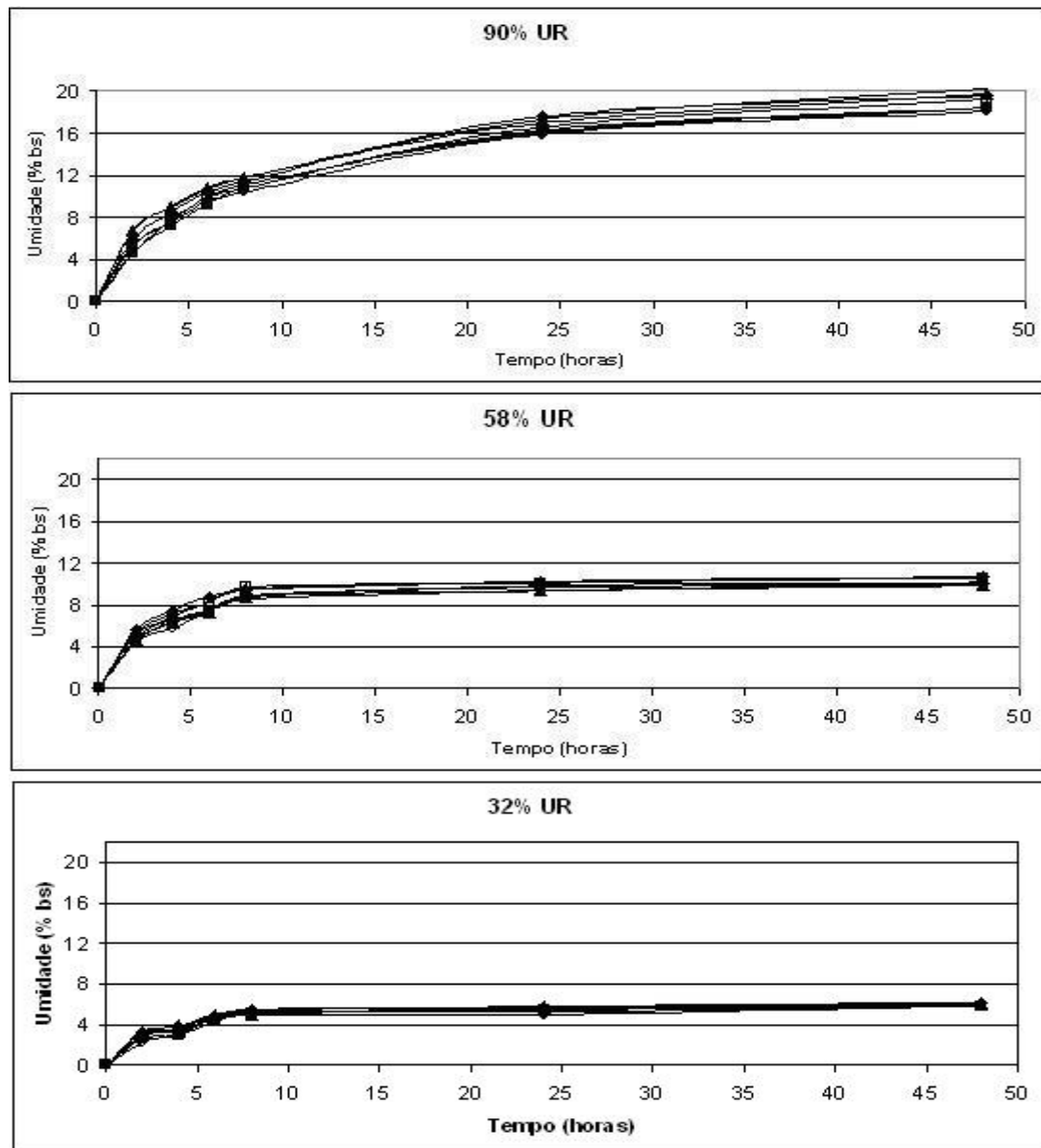


Figura 10 – Cinética de adsorção dos filmes em diferentes umidades relativas (UR), sendo: (♦) sem emulsificante, (■) 0,5% tween 80, (▲) 1,5% tween 80, (○) 2,0% tween 80, (△) 0,5% span 80, (●) 1,5% span 80 e (□) 2,0% span 80.

5.2.6 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

Filmes de amido são hidrofílicos e, conseqüentemente, não são boa barreira à umidade. A adição de plastificantes diminui as propriedades de barreira por estes se ligarem à água e facilitarem o processo de permeação através desse filme. A presença de substâncias de baixa polaridade pode limitar o processo de permeação quando a taxa de água no material atinge um nível crítico (VILLALOBOS; HÉRNANDEZ-MUÑOZ; CHURALT, 2006).

A tabela 4 apresenta os valores de PVA para os filmes produzidos. A permeabilidade para os filmes de amido e para os adicionados de emulsificantes, mesmo em diferentes concentrações, foi semelhante. A PVA de filmes contendo apenas amido relatada neste trabalho é inferior à relatada por outros pesquisadores para amido de batata (PETERSSON; STADING, 2005; RODRÍGUEZ *et al.*, 2006) e para amido de mandioca (ALVES *et al.*, 2007). Estas diferenças podem ser resultantes, entre outros fatores, das condições de secagem, como tempo e temperatura, da concentração de amido na solução filmogênica e das condições experimentais do ensaio de PVA.

Tabela 4 – Valores de Permeabilidade ao vapor de água (PVA) em um gradiente de pressão de vapor de 75%, 25°C. Tuckey (p>0,05).

Formulações	PVA (g.mm.kPa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻²)
Sem emulsificante	0,0025 ^a ± 0,0002
0,5% tween 80	0,0030 ^a ± 0,0001
1,5% tween 80	0,0025 ^a ± 0,0004
2,0% tween 80	0,0029 ^a ± 0,0002
0,5% span 80	0,0029 ^a ± 0,0002
1,5% span 80	0,0026 ^a ± 0,0002
2,0% span 80	0,0029 ^a ± 0,0002

Pettersson e Stading (2005) produziram filmes de amido de batata com diferentes níveis de monoglicerídeo e notaram que com o aumento da concentração do monoglicerídeo ocorria a diminuição da PVA.

Villalobos e colaboradores (2006) produziram filme de hidroxipropilmetilcelulose com mistura de dois emulsificantes de diferentes valores de EHL e, observaram que com o aumento da concentração dos emulsificantes ocorria uma diminuição da PVA.

Os valores de PVA dos filmes analisados foram menores do que os encontrados por Rodríguez e colaboradores (2006), que trabalharam com filmes de amido de batata adicionados com teores (0,5 e 5%) de span 80, tween 20 e lecitina, sendo de $1,5 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para os filmes com tween e span e de $1,7 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para o filme com lecitina. O aumento na concentração de emulsificante levou a um aumento na permeabilidade, sendo de 2,1 e $2,4 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ para tween 20 e span 80, respectivamente.

Para filmes produzidos com polímeros sintéticos como o polietileno de baixa densidade (PEBD), a permeabilidade é de aproximadamente $0,00017 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e para o polietileno de alta densidade (PEAD) é de $0,000044 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Para filmes de amido e acetado de celulose é de $0,51 \text{ g.mm.kPa}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (CUQ; GONTARD; GUILBERT, 1995, apud MALI, 2002).

Apesar de ter ocorrido separação de fase nos filmes com span 80 (item 5.2.1), não ocorreu um aumento na PVA devido a não continuidade do filme, possivelmente pela hidrofobicidade das gotículas do emulsificante.

5.2.7 Solubilidade

A solubilidade dos filmes foi avaliada em água à temperatura ambiente e mostrou que a adição de emulsificantes não alterou a afinidade dos filmes pela água, já que não houve diferença entre a solubilidade das diferentes formulações testadas e nas condições testadas, sendo a média dessas solubilidades de $9,7 \pm 1,98 \%$.

5.2.8 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas estão relacionadas com a resistência de um material a se deformar, alongar ou mesmo se romper, quando submetido a uma força. Estas propriedades indicam, por exemplo, a capacidade de deformação, alongamento e ruptura do material, quando submetido aos processos de impressão, laminação, conversão e manuseio (ASTM D882, 1995).

Quando se analisa as propriedades mecânicas, em diferentes condições de umidades relativas (UR), pode-se verificar a estabilidade dos filmes, característica muito importante para possibilitar a sua utilização como embalagem.

5.2.8.1 Propriedades de Tração

A Figura 11 apresenta o perfil das curvas de tração em função da deformação dos filmes. Pode-se observar que os filmes apresentam diferenças, sendo o filme com 2,0% de tween 80 semelhante ao filme apenas de amido e, o filme com 2,0% de span 80, mais fraco e menos elástico.

Na Figura 12, onde estão apresentados o comportamento dos filmes durante a tração, observa-se que a resistência máxima à tração (RMT) diminuiu com o aumento da umidade relativa (UR) de acondicionamento para todos os filmes, resultados estes similares aos relatados por outros pesquisadores em filmes de amido de outras fontes vegetais (RODRÍGUEZ *et al*, 2006; FERREIRA, 2005; MALI *et al*, 2005b; CHANG CHEAH; SEOW, 2000).

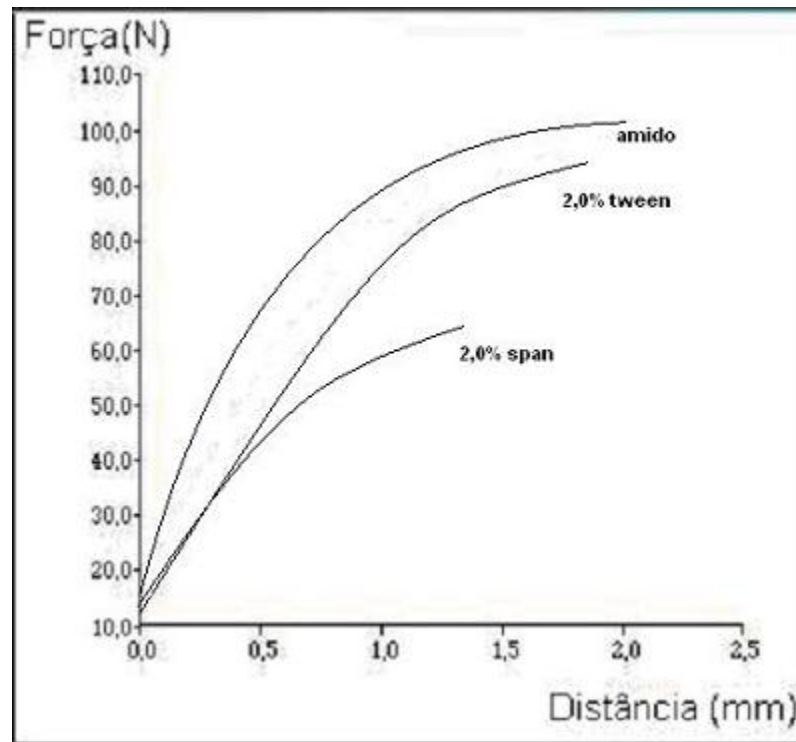


Figura 11 – Perfil da curva obtida no teste de tração pelo analisador de textura de filmes acondicionados em ambiente com 32% de umidade relativa.

Com o aumento do nível de emulsificante ocorreu uma tendência à diminuição na resistência dos filmes. Comparados ao controle, apenas os filmes com 2,0% de tween 80 e 1,5 e 2,0% de span 80 foram diferentes (TABELA 5).

Em condições de 33% de umidade relativa, os filmes sem emulsificantes, com diferentes concentrações de tween 80 e com 0,5% de span 80 apresentaram a maior resistência (47,881 a 51,375 MPa), sendo diferentes dos filmes com 1,5% e 2,0% de span 80, como apresentado na tabela 5. Os filmes com 2,0% de span 80 mostraram-se mais frágeis quando comparados aos das demais formulações, já que a força máxima foi de 32,846 MPa. Nas demais condições de UR testadas, como em 33%, o filme com 2,0% de span 80 apresentou-se mais frágil que os das outras formulações.

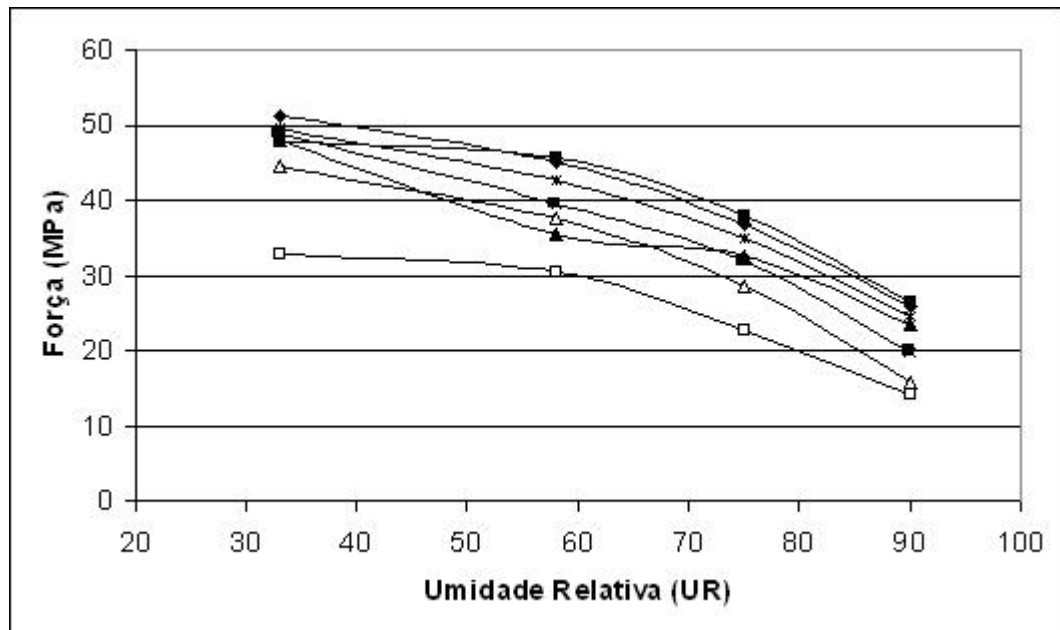


Figura 12 – Resistência máxima à tração de filmes com 3% de amido de mandioca: ◆ - sem emulsificante; ■ - 0,5% tween 80; ▲ - 1,5% tween 80; ■ - 2,0% tween 80; * - 0,5% span 80; △ - 1,5% span 80 e □ - 2,0% span 80.

Tabela 5 – Resistência máxima à tração de filmes com 3% de amido de mandioca.

Amostras	33% UR	58% UR	75% UR	90% UR
Sem emulsificante	51,375 ^{Aa} ± 2,10	45,181 ^{Ba} ± 1,59	36,830 ^{Ca} ± 1,73	26,020 ^{Da} ± 1,62
0,5% tween 80	47,881 ^{Aab} ± 1,21	45,734 ^{Aa} ± 3,14	38,034 ^{Ba} ± 1,79	26,503 ^{Ca} ± 1,22
1,5% tween 80	48,003 ^{Aab} ± 2,30	35,518 ^{Bcd} ± 3,14	32,710 ^{Bbc} ± 2,60	23,476 ^{Cab} ± 2,28
2,0% tween 80	48,943 ^{Aab} ± 3,74	39,628 ^{Babc} ± 1,57	32,065 ^{Cbc} ± 0,82	19,935 ^{Db} ± 2,08
0,5% span 80	49,520 ^{Aab} ± 3,31	42,685 ^{Babc} ± 2,30	34,990 ^{Cac} ± 1,75	24,667 ^{Da} ± 2,99
1,5% span 80	44,528 ^{Ab} ± 1,78	37,587 ^{ABbcd} ± 1,81	28,719 ^{Bb} ± 2,02	15,953 ^{Cc} ± 2,34
2,0% span 80	32,846 ^{Ac} ± 2,02	30,575 ^{Ad} ± 2,15	22,682 ^{ABd} ± 2,06	14,346 ^{Bc} ± 1,63

^{a,b,c,d} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

^{A,B,C,D} Médias com letras maiúsculas iguais na mesma linha não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

Rodríguez e colaboradores (2006) relataram que com a adição de um emulsificante (tween 20; span 80 e lecitina) em filmes de amido de batata, ocorria uma ligeira diminuição na força de tração dos filmes, sendo mais intenso e mais significativo para span 80. Apresentaram, para filmes com espessuras entre 49 e 53 μm , acondicionados a 75% UR, resistências de 44.1, 40.6 e 42.1 Mpa, para o controle, filme com 0,5% de span 80 e filme com 0,5% de tween 20, respectivamente.

Mwasaru e Muhammade (2001) analisando géis de amido com emulsificantes com diferentes números de EHL, verificaram que a adição de emulsificantes resultou em diferenças no grau de sinerese dos géis. A sinerese aumentou com o aumento do número de EHL do emulsificante. Como ocorreu neste trabalho, o emulsificante com menor valor de EHL (span 80) tornou as interações entre as cadeias de amido mais fracas, requerendo menor força na tração.

O alongamento na ruptura das diferentes amostras está representado na figura 13. Os filmes apresentaram comportamento diferente com a mudança na UR de acondicionamento.

O alongamento na ruptura apresentou seus menores valores em 90 % UR para todos os filmes e atingiu o máximo em 58% UR para os filmes contendo tween 80 e sem emulsificantes. Os filmes com span 80 apresentaram seu máximo alongamento em 33% UR (TABELA 6).

Rodríguez e colaboradores (2006) relataram que, com amido de batata e diferentes emulsificantes, a porcentagem de alongação dos filmes também diminuiu com a adição de emulsificante sendo de 5,9%, 5,4% e 5,2% para o controle, com tween 20 e com span 80, respectivamente.

A grande variabilidade nos resultados ocasionou que não houvesse diferenças entre os filmes com diferentes formulações nas várias UR. Porém, é possível observar uma tendência à menor alongação nos filmes contendo 1,5 e 2,0% de span 80.

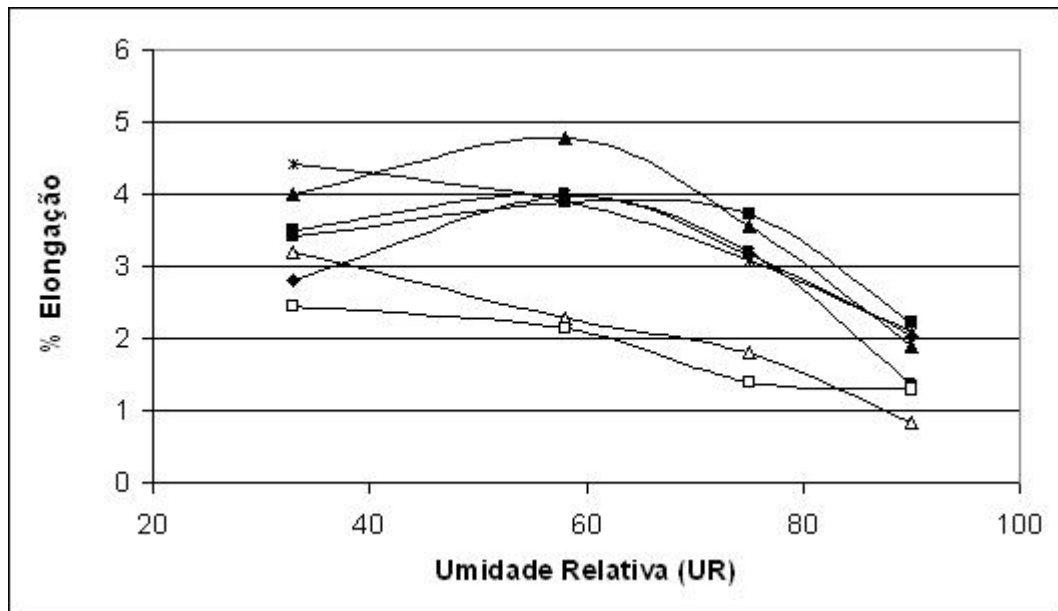


Figura 13 – Porcentagem de alongamento de filmes com 3% de amido de mandioca: ◆ - sem emulsificante; ■ - 0,5% tween 80; ▲ - 1,5% tween 80; ■ - 2,0% tween 80; * - 0,5% span 80; △ - 1,5% span 80 e □ - 2,0% span 80.

Tabela 6 - Porcentagem de alongamento de filmes com 3% de amido de mandioca.

Amostras	33% UR	58% UR	75% UR	90% UR
Sem emulsificante	2,816 ^{Abc} ± 1,120	3,973 ^{Aa} ± 0,914	3,164 ^{Aba} ± 0,554	2,045 ^{Ba} ± 0,255
0,5% tween 80	3,408 ^{Aabc} ± 1,056	3,887 ^{Aa} ± 0,832	3,722 ^{Aa} ± 0,590	2,228 ^{Ba} ± 0,440
1,5% tween 80	4,004 ^{Abab} ± 1,690	4,782 ^{Ba} ± 1,575	3,559 ^{Aa} ± 0,630	1,905 ^{Ca} ± 0,292
2,0% tween 80	3,510 ^{Aabc} ± 1,393	4,011 ^{Aa} ± 0,926	3,195 ^{Aa} ± 0,847	1,374 ^{Ba} ± 0,442
0,5% span 80	4,425 ^{Aabc} ± 0,889	3,904 ^{Ba} ± 0,672	3,088 ^{Ba} ± 0,266	2,088 ^{Cb} ± 0,265
1,5% span 80	3,209 ^{Abc} ± 1,215	2,288 ^{ABb} ± 0,735	1,801 ^{BCb} ± 0,658	0,834 ^{Cb} ± 0,373
2,0% span 80	2,451 ^{Ac} ± 0,780	2,143 ^{ABb} ± 0,740	1,403 ^{BCb} ± 0,601	1,302 ^{Cc} ± 0,457

^{a,b,c,d} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

^{A,B,C,D} Médias com letras maiúsculas iguais na mesma linha não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

Os filmes com tween 80 apresentaram comportamento semelhante ao do filme de amido, tendo pouca ou nenhuma influência o teor adicionado à formulação. Os filmes com span 80 apresentaram aumento na fragilidade com o aumento do nível de emulsificante. A fragilidade dos filmes com 1,5 e 2,0% de span 80 ocorreu devido à separação de fases, que pôde ser observada na microestrutura (item 5.2.2). Essa separação de fase pode ter ocorrido devido à predominância do seu caráter hidrofóbico, já que para os filmes com tween 80 isso não ocorreu.

Para título de comparação com os resultados obtidos neste trabalho, outros estudos realizados utilizando amido de mandioca são mencionados a seguir.

Alves e colaboradores (2007) avaliaram as propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca adicionados de glicerol e enriquecidos com amilose. Os filmes foram acondicionados em 58% UR e a resistência máxima à tração foi de 21,7 a 2,2 MPa. A porcentagem de alongação foi de 263,1 a 5,2.

Mali e colaboradores (2005b) produziram filmes de amido de mandioca adicionados de glicerol e/ou sorbitol. Os filmes foram acondicionados em diferentes UR (32, 58, 75 e 90 %) para avaliar a influência da umidade nas propriedades mecânicas dos filmes. Com o aumento da UR ocorreu uma diminuição na força de tensão. Para filmes contendo glicerol (concentração de 20g/ 100g de amido), a força máxima foi de aproximadamente 45 MPa para 15 MPa com o aumento da umidade relativa de 32 para 90%. O aumento da UR também levou a um aumento na porcentagem de alongação, de 32 para 90% UR, a porcentagem de alongação aumentou de aproximadamente 12 para 36%.

5.2.8.2 Propriedades de Perfuração

Com o aumento da umidade relativa de acondicionamento ocorreu uma diminuição da força de perfuração, como pode ser observada na figura 14. Para os filmes com 2,0% de span 80 não houve grande influência da umidade relativa (UR) de acondicionamento sobre a força de perfuração, já que esta teve pouca variação, sendo de 19.76, 19.03, 17.80 e 19.76 Mpa para 33, 58, 75 e 90% de UR, respectivamente, atingindo a força mínima em 75% UR (tabela 7).

Assim como a força de perfuração, a deformação também diminuiu com o aumento da UR, como pode ser observado na figura 15, sendo que os filmes com tween 80 apresentaram deformação semelhante à do filme sem emulsificantes (TABELA 8).

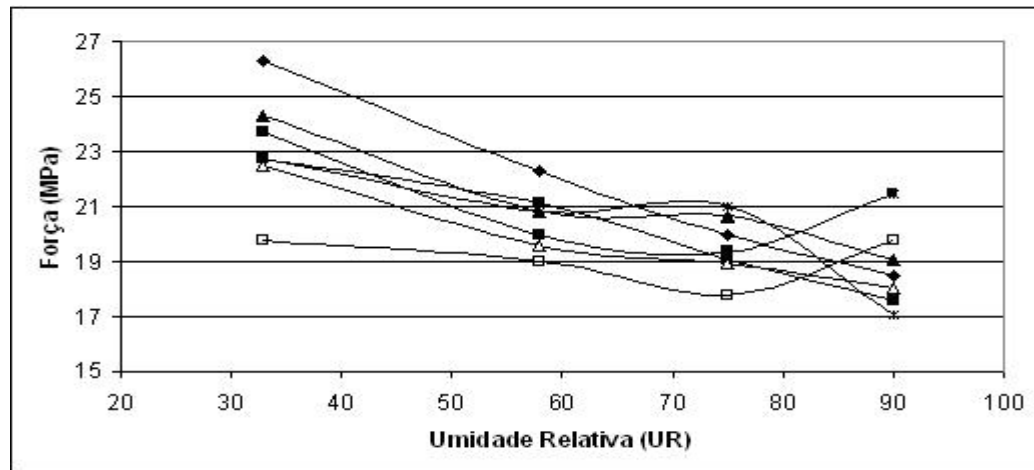


Figura 14 – Força na perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca: ◆- sem emulsificante; ■- 0,5% tween 80; ▲- 1,5% tween 80; ■ - 2,0% tween 80; * - 0,5% span 80; △ - 1,5% span 80 e □ - 2,0% span 80.

Tabela 7 - Força necessária para a perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca.

Amostras	33% UR	58% UR	75% UR	90% UR
Sem emulsificante	26,345 ^{Aa} ± 2,417	22,270 ^{Ba} ± 1,875	19,964 ^{Ba} ± 2,009	18,497 ^{Bab} ± 2,344
0,5% tween 80	22,723 ^{Aabc} ± 2,086	21,123 ^{ABa} ± 3,139	19,089 ^{BCa} ± 1,795	17,577 ^{Cb} ± 1,438
1,5% tween 80	24,327 ^{Aab} ± 2,296	20,830 ^{Ba} ± 3,137	20,646 ^{Ba} ± 1,816	19,073 ^{Bab} ± 3,137
2,0% tween 80	23,707 ^{Aab} ± 3,746	19,961 ^{Ba} ± 1,746	19,348 ^{Ba} ± 1,777	21,476 ^{Ba} ± 3,605
0,5% span 80	22,780 ^{Aabc} ± 3,291	20,821 ^{Aa} ± 2,599	21,007 ^{ABa} ± 2,037	17,053 ^{Bb} ± 3,882
1,5% span 80	22,492 ^{Abc} ± 2,525	19,579 ^{Aba} ± 2,132	18,916 ^{Ba} ± 2,021	18,049 ^{Bab} ± 2,344
2,0% span 80	19,759 ^{Ac} ± 2,482	19,026 ^{Aa} ± 5,122	17,774 ^{Ba} ± 2,998	19,764 ^{ABab} ± 3,138

^{a,b,c,d} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

^{A,B,C,D} Médias com letras maiúsculas iguais na mesma linha não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

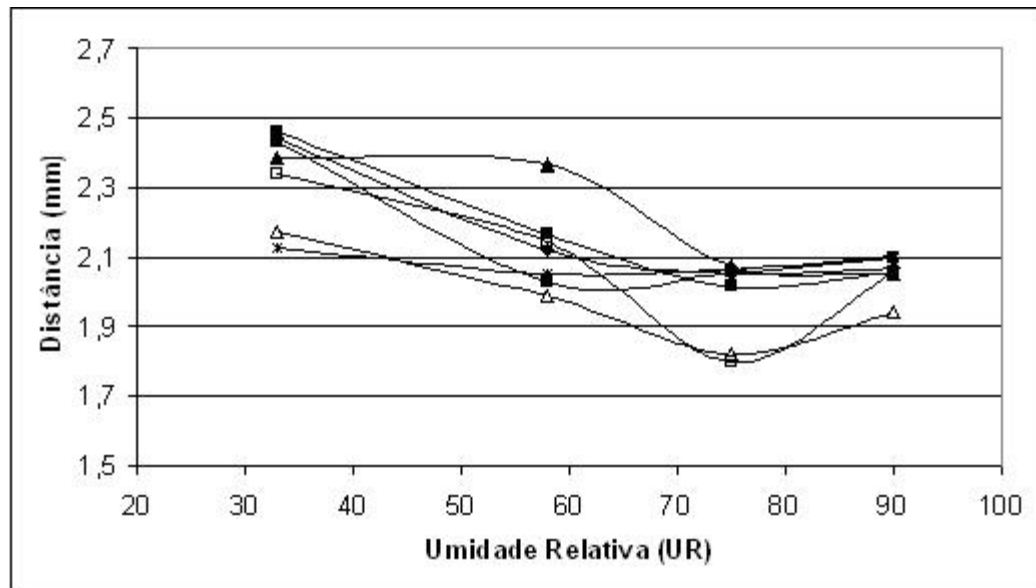


Figura 15 – Deformação na perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca: ◆- sem emulsificante; ■- 0,5% tween 80; ▲- 1,5% tween 80; ■ - 2,0% tween 80; * - 0,5% span 80; △ - 1,5% span 80 e □ - 2,0% span 80.

Tabela 8 – Deformação na perfuração de filmes com 3% de amido de mandioca.

Amostras	33% UR	58% UR	75% UR	90% UR
Sem emulsificante	2,440 ^{Aa} ± 0,184	2,120 ^{Bab} ± 0,164	2,055 ^{Bab} ± 0,185	2,068 ^{Ba} ± 0,127
0,5% tween 80	2,460 ^{Aa} ± 0,262	2,165 ^{Bab} ± 0,236	2,016 ^{Babc} ± 0,179	2,057 ^{Ba} ± 0,217
1,5% tween 80	2,386 ^{Aab} ± 0,143	2,366 ^{Aa} ± 0,241	2,074 ^{Ba} ± 0,231	2,054 ^{Ba} ± 0,124
2,0% tween 80	2,430 ^{Aab} ± 0,121	2,028 ^{Bab} ± 0,114	2,056 ^{Bab} ± 0,112	2,097 ^{Ba} ± 0,197
0,5% span 80	2,126 ^{Ab} ± 0,243	2,052 ^{Ab} ± 0,107	2,066 ^{Aab} ± 0,188	2,102 ^{Aa} ± 0,216
1,5% span 80	2,171 ^{Aab} ± 0,273	1,987 ^{ABb} ± 0,232	1,823 ^{Bbc} ± 0,129	1,941 ^{ABa} ± 0,188
2,0% span 80	2,340 ^{Aab} ± 0,293	2,142 ^{ACab} ± 0,196	1,798 ^{Bc} ± 0,213	2,056 ^{BCa} ± 0,157

^{a,b,c,d} Médias com letras minúsculas iguais na mesma coluna não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

^{A,B,C,D} Médias com letras maiúsculas iguais na mesma linha não apresentaram diferença significativa ao nível de 0,5% pelo teste de Tukey.

A diminuição das forças de tração e de perfuração com o aumento da UR de acondicionamento pode ser explicada pelo acréscimo de água nos filmes (item 5.2.4.). Esta água agiria como um plastificante, proporcionando uma redução nas forças devido ao decréscimo nas interações intermoleculares das cadeias de amido.

A diminuição na deformação pode ter ocorrido, também, devido à presença da água nos filmes, como já relatado por outros pesquisadores (SOBRAL; MENEGALLI; GUILBERT, 1999; VAN SOEST *et al*, 1996, FERREIRA, 2005), estar prejudicando as interações amido-amido e amido-emulsificante, tornando-os mais fracos e pouco resistentes.

Alves e colaboradores (2007) estudaram as propriedades de perfuração de filmes de amido de mandioca adicionados de glicerol e amilose acondicionados em 58% UR. A força máxima na perfuração foi de 19,6 a 7,4 MPa e a deformação dos filmes foi de 9,0 a 1,6 mm.

5.2.9. Espectroscopia de Infra-Vermelho

A análise dos espectros das matérias-primas e dos filmes produzidos possibilita verificar a ocorrência de novas interações moleculares formadas após a produção dos filmes.

A corrida no espectrofotômetro de infra-vermelho foi conduzida para os filmes produzidos com os três níveis de emulsificantes utilizados e a porcentagem de emulsificante utilizado não teve interferência nos espectros obtidos.

Os espectrogramas do amido nativo e do filme de amido puro são apresentados na figura 16. No espectro do amido nativo existe um maior número de bandas, que podem estar relacionadas com a estrutura do grânulo composta por uma região amorfa e uma região cristalina.

Vicentini e colaboradores (2005) verificaram que ocorre uma alteração na forma e intensidade de bandas, principalmente na faixa de 1100 a 900 cm^{-1} e próxima a 1450 cm^{-1} em função de alterações na cristalinidade, após a gelatinização.

As bandas entre 900 e 1200 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações C-O. A banda em 1081 cm^{-1} é característica do anel da molécula de glicose. A banda que ocorre em 1642 cm^{-1} pode ser atribuída às ligações de água presentes na molécula do amido. Esses resultados são similares a outros, relatados anteriormente (ZHANG; HAN, 2006;

KARUCAKOVA; WILSON, 2001; FANG *et al*, 2002). A banda estreita em 2930 cm^{-1} é característica de estiramento de ligações C-H. A larga banda em torno de 3442 cm^{-1} corresponde às pontes de hidrogênio formadas a partir de grupamentos hidroxil. Isto é atribuído ao estiramento vibracional associado com grupamentos hidroxil livres ou em pontes inter e intramoleculares, que conferem uma forte estrutura ao amido (FANG *et al*, 2002; WU, 2003; ZHANG; HAN, 2006). No espectro do filme (figura 15B), a banda característica do anel da molécula de glicose aparece em 1082 cm^{-1} , semelhante ao número de onda para o amido nativo. As ligações de água estão presentes, mas com deslocamento para 1636 cm^{-1} , o que poderia indicar que mais moléculas de água estão ligadas ao amido, como foi anteriormente relatado por Zhang e Han (2006). A diminuição da intensidade da banda em 2930 cm^{-1} e o deslocamento da larga banda em 3442 cm^{-1} no amido nativo para 3447 cm^{-1} no filme significaria que mais grupos hidroxil da água foram envolvidos nas ligações de hidrogênio com o amido (ZHANG; HAN, 2006).

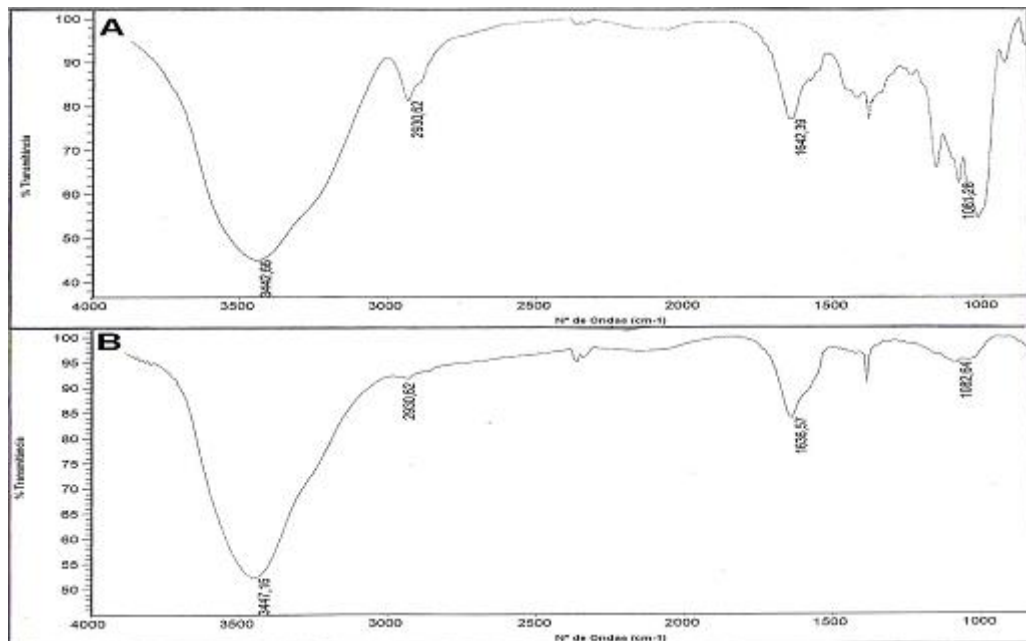


Figura 16 – Espectros em infra-vermelho de A) amido nativo de mandioca e B) filme com 3% de amido de mandioca.

A figura 17 mostra os espectros do emulsificante tween 80 e do filme de amido com tween 80. Nota-se a diminuição de bandas no espectro do filme quando comparado ao do

emulsificante puro. A banda em 2924 cm^{-1} presente no espectro do emulsificante puro e que é característica do grupamento C-H diminui de intensidade no espectro do filme e pode indicar que esses hidrogênios estão interagindo com outros átomos, o que também ocorreu para o filme de amido quando comparado com o de amido nativo. As ligações de água estão presentes nos filmes com tween 80 bem como no emulsificante puro em 1634 cm^{-1} . O emulsificante, quando adicionado ao filme, não altera as ligações de hidrogênio formadas a partir do grupamento hidroxil (banda em 3444 cm^{-1}).

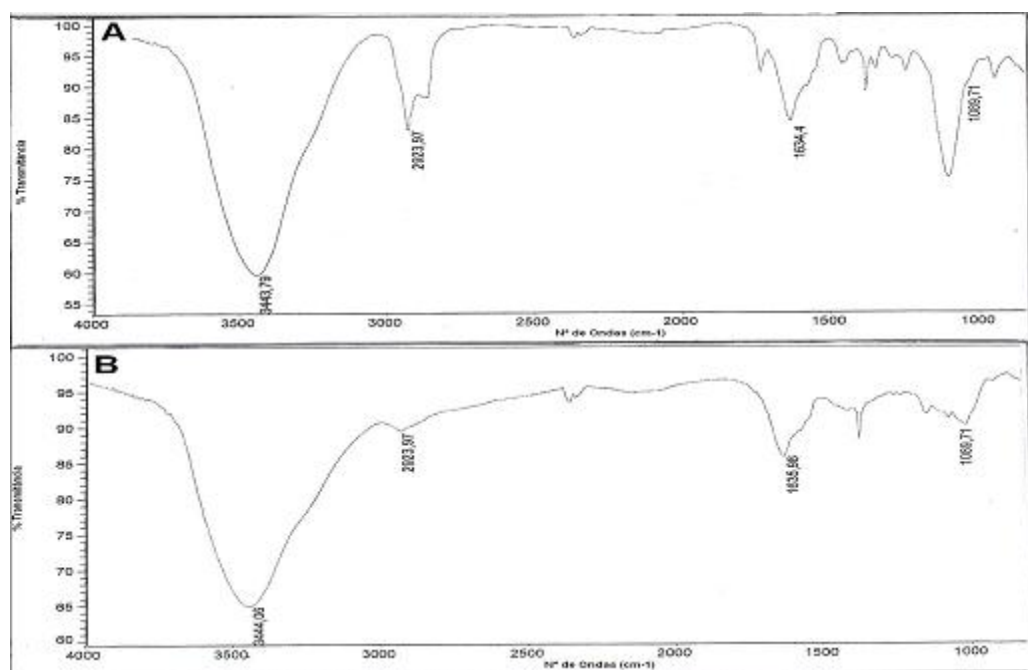


Figura 17 – Espectros em infra-vermelho de A) emulsificante tween 80 e B) filme com 3% de amido de mandioca e 0,5% de tween 80.

A figura 18 apresenta os espectros do emulsificante span 80 e do filme contendo esse emulsificante. Como ocorreu para o emulsificante tween 80 e o filme adicionado deste, os grupamentos C-H também diminuem para o span 80 e para o filme adicionado dele, já que a banda em 2924 cm^{-1} diminuiu sua intensidade. As ligações de água no span 80 e no filme adicionado dele estão presentes e pouco se alteram após a produção e formação do filme (banda em 1635 cm^{-1}). As ligações de hidrogênio formadas a partir do grupamento hidroxil estão presentes para o filme com span80 e para o emulsificante puro (banda em 3444 cm^{-1}).

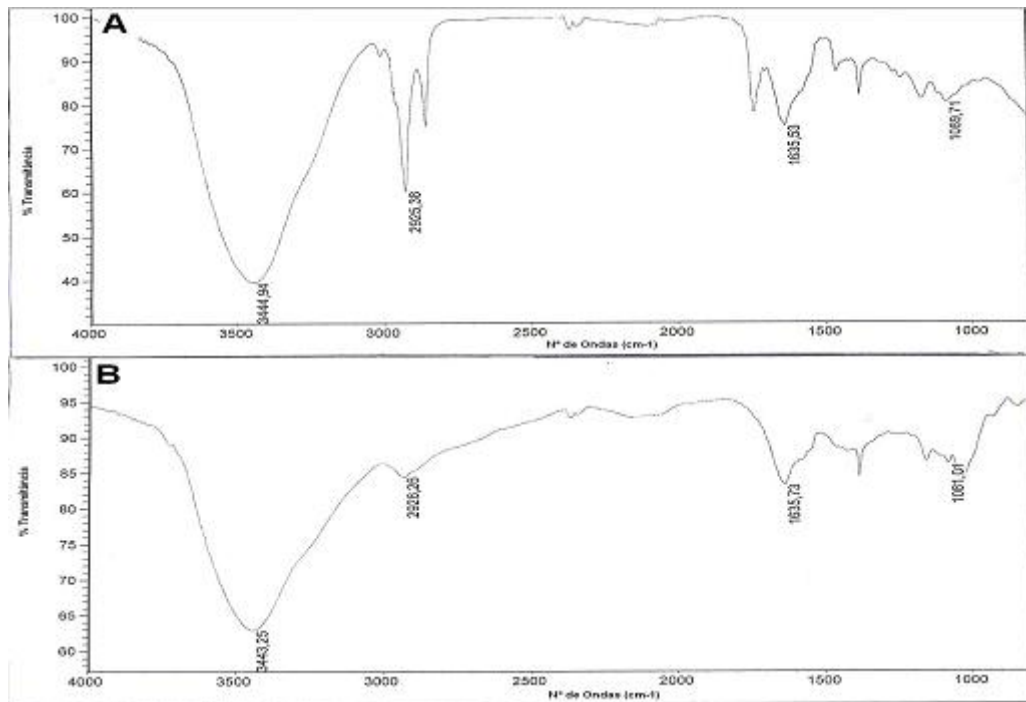


Figura 18 – Espectros em infra-vermelho de A) emulsificante span 80 e B) filme com 3% de amido de mandioca e 0,5% de span 80.

Quando comparados os espectros dos filmes produzidos (FIGURAS 15, 16 e 17), nota-se que poucas são as diferenças entre eles, sendo somente diferentes números de ondas para algumas bandas e, portanto, a maior influência para obtenção do espectro é causada pelo amido gelatinizado.

6 CONCLUSÕES

A adição dos emulsificantes tween 80 e span 80 não conferiu aos filmes de amido de mandioca a desejada estabilidade nem diminuiu a permeabilidade ao vapor de água.

Devido à maior hidrofobicidade do emulsificante span 80, quando este foi adicionado em teores mais altos (2.0%), ocorreu separação de fase, com formação de gotículas do emulsificante, o que determinou algumas das propriedades avaliadas. O tween 80 não apresentou este comportamento por ser mais hidrofílico.

A presença dos emulsificantes diminuiu a capacidade do amido interagir com a água, já que na análise de DSC, os filmes contendo emulsificantes apresentaram endotermas referentes à fusão do gelo. Os cristais formados na complexação das porções hidrofóbicas do emulsificante com o amido foram do tipo I, com baixa temperatura de descomplexação (em torno de 80°C).

Os filmes com os maiores teores de span 80 apresentaram mais frágeis e com tendência a menor alongação. O acréscimo de água nos filmes, em maiores UR, levou a uma diminuição nas forças de tração e perfuração dos filmes devido ao decréscimo das interações intermoleculares das cadeias de amido.

O uso de emulsificantes para reduzir a hidrofobicidade de filmes de amido produzidos por *casting* não é uma boa alternativa, pelo menos para os emulsificantes testados. Mais estudos seriam necessários para afirmar que todos os emulsificantes não apresentam efeito sobre a hidrofobicidade de filmes de amido. A adição em conjunto de óleos vegetais e emulsificantes pode ser mais efetivo para reduzir a capacidade do amido de se ligar à água, sendo então, uma alternativa para estudos futuros.

REFERÊNCIAS

ALVES, R. M. L. Caracterização de ingredientes obtidos de cará (*Dioscorea alata*) e potencial de aplicação industrial. Londrina, 2000. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

ALVES, V. D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M. V. E. Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, v.78, p.941-946, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material*. E96-95, p. 8. Philadelphia (USA): ASTM 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL (ASTM). *Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. ASTM D882-91, p. 9. Philadelphia (USA): ASTM 1995.

ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C. G.; KAWASAKI, N. Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p. 105-119, 1998.

ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). *Official Methods of analysis*. Washington (USA): AOAC, 1995.

BALDWIN, E. A. Edible coatings for fruits and vegetables, past, present and future. In: KROCHTA, J. M.; BALDWIN, E. A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. *Edible Coatings and films to improve food quality*. Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., p. 25-64, 1994.

BEMILLER, J. N. Starch modification: Challenges and prospects. *Starch/Starke*, v.49, p.127-131, 1997.

BERFORT, E. Analyzing starch struture. In A. C. Eliasson (Ed.), *Starch in Food. Structure, function and applications*, p.57-96. New York: CRC Press, 2004.

BERTUZZI, M. A.; CASTRO VIDAURRE, E. F.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, v.80, p.972-978, 2007.

BHATNAGAR, S.; HANNA, M. A. Extrusion processing conditions for amylose-lipid complexing. *Engineering and Processing*, v.71, p.587-593, 1994.

BILIADERIS, C. G. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technology* – v.46, p. 98-109, 1992.

BILIADERIS, C. G.; GALLOWAY, G. Crystallization behavior of amylose-V complexes: Structure-property relationships. *Carbohydrates Research*, v.189, p.31-48. 1989.

BILIADERIS, C. G.; JULIANO, B. O. Thermal and mechanical properties of concentrated rice starch gels of varying composition. *Food Chemistry*, v.48, p. 243-250, 1993.

BILIADERIS, D. G.; PAGE, C. M.; MAURICE, T. J.; JULIANO, B. O. Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.34, p.6 – 14, 1986.

BILIADERIS, D. G.; SEREVIRATNE, H. D. On the supermolecular structure and metastability of glycerol monostearate-amylose complex. *Carbohydrate Polymers*, v.13, p.185-206, 1990.

BIQUET, B.; LABUZA, T. P. Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *Journal of Food Science*, v.53, n.4, p. 989-998, 1988.

BIZOT, H. Using the GAB model to construct sorptions isotherms. In JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLISTROM, B.; MEFFERT, H. F. T.; SPIESS, W. E. L.; VOS, G. (Eds), *Physical properties of foods*, p.27-41. London: Applied Science Publishers, 1984.

BROWN, W. E. *Plastics in food packaging-properties, design and fabrication*. New York: Marcel Dekker Inc., p.8-10, 1992.

CHANG, Y. P.; CHEAH, P. B., SEOW, C. C. Plasticizing-antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science*, v.65, p.445-451, 2000.

CHANG, Y. P.; KARIM, A. A., SEOW, C. C. Interactive plasticizing-antiplasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties of tapioca starch films. *Food Hydrocolloids*, v.20, p.1-8, 2006.

CHARALAMBOUS, G.; DOXASTAKIS, G. *Food emulsifiers: chemistry, technology, functional properties and applications*. Elsevier, 1989.

CIACCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação de amido e sua utilização. *Série Ciência e Tecnologia*. Secretaria da indústria e comércio, São Paulo, 152 p., 1982.

DAVIS, E. A. Factors determining emulsion type: Hydrophile-lipophile balance and beyond, *Colloids and Surfaces*, v.91, n.9, 1994.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.; VOILEY, A. Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Review in Food Science*, v.38, n.4, p.299-313, 1998.

DICKINSON, E. *Introduction to Food Colloids*, Oxford University Press, Oxford, 1992.

DONHOWE, I. G.; FENNEMA, O. R. Water vapor and oxygen permeability of wax films. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v.70, n.9, p. 867-871, 1993.

ELIASSON, A. C. Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch. II: Effects of emulsifiers. *Journal Text. Stud.*, v.17(4), p.357-375, 1987.

ELIASSON, A. C.; KIM, G. R. A dynamic rheological method to study the interaction between starch and lipids. *Journal of Rheology*, v. 39, p. 1519-1525, 1995.

ELLIS, R. P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M., LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S.A. Starch production and industrial use. *Journal of Food Science and Agriculture*, v.77, n.3, p. 289-311, 1998.

EVANS, D. F.; WENNERSTROM, H. *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*, VCH Publishers, New York, 1994.

FAMÁ, L.; ROJAS, A. M.; GOYANES, S.; GERSCHENSON, L. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *Food Science and Technology: LWT*, v.38, p.631-639, 2005.

FANG, M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, I.; CAS, H. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starch. *Carbohydrate Polymers*, v.47, p.245-252, 2002.

FENNEMA, R. O. *Food Chemistry*. 3^a ed. Marcel Dekker, Inc. New York – EUA, 1996.

FERREIRA, F. B. Efeito da armazenagem em diferentes umidades relativas nas propriedades de filmes de amido de inhame (*Dioscorea alata*) plastificados com glicerol e monoglicerídeo. Londrina, 2005. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

GARCIA, M. A. Desarrollo de recubrimientos de matriz amilósica para vegetales. La Plata, 1999. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Facultad de Ciências Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

GARCIA, M. A. ; MARTINO, M. N.; ZARITZKI, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, v.52, n.4, p. 118-124, 2000.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science*, v.29, p. 273-284, 1999.

GHIASI, K.; HOSENEY, R. C.; VARRIANO-MARSTON, E. Gelatinization of wheat starch.II: Starch surfactant interaction. *Cereal Chemistry*, v.59, p.86-88, 1982.

GODBILLOT, L.; DOLE, P.; JOLY, C.; ROGÉ, B.; MATHLOUTHI, M. Analysis of water binding in starch plasticized films. *Food Chemistry*, v.96, p.380-386, 2006.

GONTARD, N. Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. Montpellier, 1991. Tese (Doutorado) – Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Science des Aliments, Université Montpellier II, França.

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim do SBCTA*, v.30, n.1, p. 3-15, 1996.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of main process variables on films properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, v.57, p. 190-100, 1992.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizer effect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, v. 58, n.1, p.206-211, 1993.

GRIFFITHS, P. C.; CHEUNG, A. Y. F. Interaction between surfactants and gelatin in aqueous solutions, *Materials Science and Technology*, v. 18, p. 591-599, 2002.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensm. –Wissenschaft und Technologie.*, v.29, p. 10-17, 1996.

HAGENMAIER, R. D.; BAKER, R. A. Wax microemulsions and emulsions as citrus coatings. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.42, p. 899-920, 1994.

HAN, J. H.; SEO, G. H.; PARK, I. M.; KIM, G. N.; LEE, D. S. Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions. *Journal of Food Science*, v.71, p.289-296, 2006.

HASENHUETTL, G. L.; HALTER, R. W. *Food emulsifiers and their applications*, Chapman and Hall, New York, 1997.

HIEMENZ, P. C. *Principles of colloid and surface chemistry*, New York, 1986.

KAKURACOVA, M.; WILSON, R. H. Developments in mid-infrared FTIR spectroscopy of selected carbohydrates. *Carbohydrates Polymers*, v.44, p.291-303, 2001.

KAMPER, S. L.; FENNEMA, O. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *Journal of Food Science*, v.49, n.6, p. 1482-1485, 1984.

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Influence of thermal process on structure and functional properties of emulsin-based edible films. *Food Hydrocolloids*, v.21, p.879-888, 2007.

KENNEDY, J. F.; KNILL, C. J. *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. ISBN 1-56676-113-1, USA, 1994.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, v.40, n.12, p. 47-59, 1986.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, v.51, p. 61-74, 1997.

LANDERS, P. S.; GBUR, E. E.; SHARP, R. N. Comparison of two models to predict amylose concentration in rice flours as determined by spectrophotometric assay. *Cereal Chemistry*, v.68, n.5, p.545-548, 1991.

LARSEN, N. Films & foams from grain. *World Grain*, v.21, n.1, p. 50-51, 2003.

LÖRCKS, J. Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p. 245-249, 1998.

LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizers concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, v.38, n.21, p.5401-5406, 1997.

LOURDIN, D.; RING, G. S.; COLONNA, P. Study of plasticizer-oligomer and plasticizer-polymer interactions by dielectric analysis: maltose-glycerol and amylose-glycerol-water systems. *Carbohydrate Research*, v.306, p. 551-558, 1998.

LUCAS, E. F., SOARES, B. L., MONTEIRO, E. E. Análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) In: LUCAS, E. F., SOARES, B. L., MONTEIRO, E. E. Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-papers, p.247-284, 2001.

MAIA, L. H.; PORTE, A.; SOUZA, V. F. Filmes comestíveis: aspectos gerais, propriedades de barreira a umidade e oxigênio. *Boletim do CEPPA*, v.18, n.1, p. 105-128, 2000.

MALI, S. Produção, caracterização e aplicação de filmes plásticos biodegradáveis a base de amido de inhame (*Dioscorea alata*). Londrina, 2002. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstrutural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.50, p. 379-386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p. 129-135, 2004.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, v.19, p. 157-164, 2005a.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. *Carbohydrate Polymers*, v.60, p.283-289, 2005b.

McHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.42, n.4, p. 841-845, 1994.

MINATTI, E. Um novo modelo para a interação entre polímeros neutros hidrossolúveis e surfactantes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Santa Catarina, 2005.

MIRA, I.; PERSSON, K.; VILLWOCK, V. K. On the effect of surface active agents and their structure on the temperature-induced changes of normal and waxy wheat starch in aqueous suspension. Parte I. Pasting and calorimetric studies. *Carbohydrate Polymers*, v.68, p.665-678, 2007.

MONTERREY, E. S.; SOBRAL, P. J. A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de filmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do Nilo usando uma metodologia de superfície de resposta. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.19, n.2, p. 294-301, 1999.

MWASARU, M.A.; MUHAMMAD, K. Effect of surfactant HLB on some gel properties of pigeonpea and cowpea starches. *Starch/Starke*, v.53, p. 155-161, 2001.

MYERS, D. *Surfactant Science Technology*, VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1988.

MYLLARINEN, P.; PARTANEN, R.; SÉPALA, J.; FORSSELL, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v.50, p.355-361, 2002.

PEREZ, J. Theories of liquid-glass transition. *Journal of Food Engineering*, v.22, p. 89-114, 1994.

PETERSSON, M.; STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. *Food Hydrocolloids*, v.19, p. 123-132, 2005.

PINOTTI, A.; GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. *Food Hydrocolloids*, v.21, p.66-72, 2007.

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R.; LOBO, J. S. *Tecnologia Farmacêutica*. 6^a ed., vol. I. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (Portugal), p. 611, 2002.

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R. *Técnica Farmacêutica e Farmácia Galênica*. 2^aed., vol. II. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (Portugal), p. 1650 e 1663, 1979.

RAPHAELIDES, S.; KARKALAS, J. Thermal dissociation of amylose-fatty acid complex. *Carbohydrate Polymers*, v.172, p.65-82, 1988.

RHIM, J.W. Physial and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Food Science and Technology: LWT*, v.37, p.323-330, 2004.

RICE, J. Biodegradable plastics – do they have a viable future for food packaging applications? *Food Processing*, p. 34-40, v.11/1991.

RINDLAV, A.; HULLEMAN, S. H. D.; GATENHOLM, P. Formation of starch films with varyng crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.34, p. 25-30, 1997.

RINDLAV-WESTLING, A.; STANDING, M.; GATENHOLM, P. Crystallinity and morphology in films of starch, amylose and amyopectin blends. *Biomacromolecules*, v.3, p.84-91, 2002.

RODRÍGUEZ, M.; OSÉS, J.; ZIANI, K.; MATÉ, J. Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, v.39, p.840-846, 2006.

RÖPER, H.; KOCK, H. The role of starch in biodegradable thermoplastics materials. *Starch/Stärke*, v.42, n.4, p. 123-130, 1990.

SANTOS, P. Elaboração, Aditivação e Caracterização de Biofilmes à base de fécula de mandioca, 2004. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SAKANAKA, L. S. Confeção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA). Londrina, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

SEBIO, L. Efeito de alguns parâmetros operacionais de extrusão nas propriedades físico-químicas de farinha de inhame (*Discorea rotundata*), 106 p., 1996. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SEREVIRATNE, H. D.; BILIADERIS, D. G. Action of α -amylases on amylose-lipid complex superstructures. *Journal of Cereal Science*, v.13, p.129-143, 1991.

SOARES, M. S. Propriedades funcionais de extrusados de amido de mandioca (*Manihot esculenta crantz*) com emulsificante. Londrina, 1995. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; GUILBERT, S. Phase transitions of bovine hide gelatin plasticized by water. *Biopolymer Science, Food and Non Food Applications*, n.91, p. 111-123, 1999.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, v.15, n.6, p.423-432, 2001.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação de processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.1, p. 24-30, 2000.

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. R. The results of the COST 90 project on water activity. In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, F.B.; MEFFERT, M. F.; SPIESS, W. E. L.; VOS, G. *Physical Properties of Foods*. London (UK): Applied Science Publishers, p. 65-91, 1983.

STRAUSS, U. P.; PORCJA, R. J. CHEN, Y. Volume effects of starch water interactions. In LEVINE, H.; SALDE, L. (Eds.), *Water relationships in foods*, p.351-364. New York: Plenum Press, 1991.

SZCZDRAK, J.; POMERANZ, Y. Starch-lipid interactions and formation of resistant starch in high-amylose barley. *Cereal Chemistry*, v.69, p.626-632, 1992.

TUFVESSON, F.; ELIASSON, A. C. Formation and crystallization of amylose-monglyceride complex in a starch matrix. *Carbohydrate Polymers*, v.43, p.359-365, 2000.

TURHAN, K. N.; SAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose – based edible films. *Journal of Food Engineering*, v.61, n.3, p. 459-466, 2003.

VAN SOEST, J. J. G.; HULLEMAN, S. H. D.; WIT, de D.; VLIEGENTHART, J. F. G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v.29, p. 225-232, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, v.15, n. 6, p. 208 – 213, 1997.

VICENTINI, N. M.; DUPUY, N.; LEITZELMAN, M.; CEREDA, M. P.; SOBRAL, P. J. A. Prediction of cassava starch edible film properties by chemometric analysis of infrared spectra. Taylor & Francis, v.38, p.749-767, 2005.

VILLALOBOS, R.; CHANONA, J.; HERNÁNDEZ, P.; GUTIÉRREZ, G.; CHIRALT, A. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affect by their microstructure. *Food Hydrocolloids*, v.19, p.53-61, 2005.

VILLALOBOS, R.; HÉRNANDEZ-MUÑOZ, P.; CHIRALT, A. Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocolloids*, v.20, p.502-509, 2006.

VILLWOCK, V. K.; ELIASSON, A. C.; SILVÉRIO, J.; BeMILLER, J. N. Starch-Lipid Interactions in Common, Waxy, *ae du*, and *ae su2* Maize Starch Examined by Differential Scanning Calorimetry. *Cereal Chemistry*, v.76, p.292-298, 1999.

WANG, Y.; RAKOTONIRAINY, A. M.; PADUA, G. W. Thermal behavior of zein-based biodegradable films. *Starch/Stärke*, v.55, p.25-29, 2003.

WU, C. S. Physical properties and biodegradability of maleated polycaprolactone/starch composite. *Polymers Degradable Stability*, v.80, p.127-134, 2003.

WURZBURG, O. B. Cross-linked starchs. In: WURZBURG, O. B. *Modified Starchs: Properties and Uses*. Boca Raton: CRC Press, , p. 41-53, 1986

YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food Research International*, v.33, p. 571-578, 2000.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed). *Starch Chemistry and Technology*, 2^a ed., p. 249-283, Orlando (USA): Academic Press, 1984.

ZELEZNAK, K.; HOSENEY, R. C. The glass transition in starch. *Cereal Chemistry*, v. 64, p.121-124, 1987.

ZHANG, Y ; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, v.71, p.253-261, 2006.

ZIELINSKI, R. J. Synthesis and composition of food-grade emulsifiers, in Hasenhuettl, G. L. and Hartel, R. W. *Food emulsifiers and their applications*, Eds., chap. 2, Chapman and Hall, New York, 1997.

ZHONG, Z.; SUN, S. Thermal characterization and phase behavior of cornstarch studied by differential scanning calorimetry. *Journal of Food Engineering*, v.69, p.453-459, 2005.